



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Estudio teórico de la migración de iones
en el compuesto $Gd_2Zr_2O_7$**

T E S I S

Que para obtener el título de

QUÍMICO

P R E S E N T A

Jairo Getsemani Santillan Cabrera

ASESOR DE TESIS

Dr. José Francisco Gómez García

Ciudad Universitaria, CDMX, 2024





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Tavizon Alvarado Gustavo
VOCAL: Profesor: Gómez García José Francisco
SECRETARIO: Profesor: Borja Arcos Edgar Jesús
1er. SUPLENTE: Profesor: García Mejía Tania Ariadna
2° SUPLENTE: Profesor: Padilla Gómez Zurisadai

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y QUÍMICA TEÓRICA
LABORATORIO F-233
FACULTAD DE QUÍMICA. UNAM.

ASESOR DEL TEMA:



Dr. José Francisco Gómez García

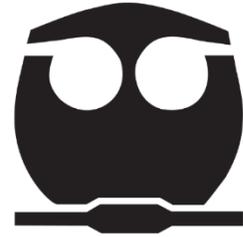
SUSTENTANTE:



C. Jairo Getsemani Santillan Cabrera



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO



**PROTESTA UNIVERSITARIA DE INTEGRIDAD Y
HONESTIDAD ACADÉMICA Y PROFESIONAL
(Titulación o Graduación con trabajo escrito)**

De conformidad con lo dispuesto en los artículos 87, fracción V, del Estatuto General, 68, primer párrafo, del Reglamento General de Estudios Universitarios y 26, fracción I, y 35 del Reglamento General de Exámenes, me comprometo en todo tiempo a honrar a la Institución y a cumplir con los principios establecidos en el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, especialmente con los de integridad y honestidad académica.

De acuerdo con lo anterior, manifiesto que el trabajo escrito titulado Estudio teórico de la migración de iones en el compuesto $Gd_2Zr_2O_7$ que presenté para obtener el título/grado de Licenciado en Química, es original, de mi autoría y lo realicé con el rigor metodológico exigido por la Facultad de Química, citando las fuentes de ideas, textos, imágenes, gráficos u otro tipo de obras empleadas para su desarrollo.

En consecuencia, acepto que la falta de cumplimiento de las disposiciones reglamentarias y normativas de la Universidad, en particular las ya referidas en el Código de Ética, llevará a la nulidad de los actos de carácter académico administrativo del proceso de titulación/graduación.

Atentamente

Jairo Getsemani Santillan Cabrera. 415080321.

*A mis madres por ser las columnas de mi templo,
Por demostrarme con su amor y con su ejemplo.
A Margarita, Olí, Rosalinda y en especial a Tulis
por todos tus cuidados y cariño infinito.*

Nadie más lo entenderá, solo los que allí estuvieron sonreirán.

AGRADECIMIENTOS

A la Facultad de Química y a la Universidad Nacional Autónoma de México por la formación que me han dado.

Al Dr. José Francisco Gómez García por la oportunidad de elaborar este trabajo y por todos sus consejos, enseñanzas, guía y paciencia para lograrlo.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA – UNAM) por la beca de Titulación otorgada con número 316221, Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) por la ayuda para realizar parte de este trabajo mediante los proyectos PAPIIT IA208421 y IA107123.

Así mismo al Programa Universitario de Estudios de la Diversidad Cultural (PUIC- UNAM) por el apoyo económico mediante el sistema SBEI durante el periodo 2020-2 al 2022-1.

A los miembros del jurado por sus observaciones, recomendaciones y críticas hacía este trabajo, sin duda fueron de gran utilidad para su consolidación.

A mis amigos de carrera que fueron parte fundamental de este logro, a Álvaro por ser un lugar seguro, gracias por estar siempre. A Arturo por amenizar cada hora de estudio con tus ocurrencias, a Edwin por compartir tus conocimientos, a Emmaus por ser un hermano en quien confiar, a Víctor por tu sinceridad y amistad incondicional, a Eliseo por tu ingeniosidad que alegra, a Poncho por compartir tanto con esa espontaneidad tuya y por cada vivencia profunda, gracias por ser un gran soporte. A Camí por tu ternura y comprensión, a Emilia por estar desde el comienzo de este camino y seguir aquí, a MeLi por unirte en el recorrido y crear un súper equipo, a Dani por esas platicas enriquecedoras llenas de franqueza y cariño, a Aranza por siempre mostrarme otra visión de las cosas y por seguir aquí a pesar de todo, gracias, por tanto, a Diana por compartir con claridad tantas ideas y momentos que suman, a Iván por ser sinónimo de fortaleza y contagiarla, a Sara por esa sonrisa que ilumina nuestro alrededor, gracias por ser una luz para los demás, a Ale por todos los postres deliciosos y consejos de múltiples cosas, por mostrarnos que es posible con disciplina, a Mapy por esa naturalidad al sentir y compartir, a Efrén, Aldo, Dani Villa, Karly y Abril por sumar siempre, a Rubén por todo el apoyo en este proyecto y a mi sobrina favorita, Caro, gracias por abrazar con el corazón de manera sincera, gracias por escuchar y siempre ver lo mejor del otro. Gracias a todos por ser un gran equipo, los quiero mucho, amigos.

A Aideé por llegar y apoyarnos desde entonces, a Rocío por cada momento juntos que ayudaron a no caer, a Andrea por cada palabra llena de verdad, a Charlie por alegrar muchos momentos, a Erick por esa amistad que me hacía sentir seguro, a Zacnite por hacer más amena cada clase, gracias compa.

A Iliana por tus palabras de apoyo para no rendirme y por todo el cariño que me das, a Cinthya por las sonrisas y apoyo incondicional, a Edwin por subirme el ánimo y estar en todo momento, a Bianca por ser un refugio cuando lo necesite, a Paquito por acompañarme en este trayecto, gracias por aparecer y permitirme encontrar un lugar donde sentirme comprendido, en serio gracias, amigo.

A mis amigos de toda la vida por ser ese lugar de reposo donde renovar energías con cada aventura, este logro también es suyo: Anuar, Goyo, Paco, Max, Alex, israelí, Ricardo, Luis y a todo el hormiguero.

A Lili, Sandy, Vero, Juan, Ale, Kenia, Jose, Eli, Daja, Lilo, Gina y en especial a Viri por creer en mí y apoyarme en los momentos más bajos, los quiero mucho, clan.

A Alely por subirme el ánimo cuando más lo necesitaba, gracias por ser la mejor acompañante de conciertos.

A Kary por tu apoyo, comprensión y compañía sincera, eres imprescindible en este logro, gracias por todo.

A mis amigos del trabajo por su paciencia y apoyo: Inge Rangel, Lina, Nin, Alma, Nancy, Alex, Gla, Mtra. Eli, y sobre todo a Aline por tu amistad sincera, a China, Abraham y a Brenda.

A mis amigos del team LoL: Alex, Eli, Maggie, Rafa y Fer por su sinceridad, cariño y alegría brindados.

A mi familia, por ser mi soporte principal y apoyo incondicional, gracias, mamá por regalarme la motivación para aprender y esforzarme en cada paso. A todos mis primos por las muchas risas y pláticas, a mis tías y sobrinos por enseñarme siempre.

A mis profesores, por su gran dedicación a pesar de todas las adversidades que atraviesan en el ejercicio de su vocación, a Alex Gutiérrez por todas las enseñanzas y su amistad fuera del aula, al laboratorista Víctor por sus palabras de aliento constantes, a Maru por sus consejos invaluable y gran labor brindado a lo largo de la carrera, al personal de biblioteca,

limpieza y en general de la facultad de química por brindarme un espacio lo más digno posible para desarrollar mis actividades diarias.

A la señora Yaz, Ale, Sarita, Jorge, Willy y Noe por hacer mis días de estudio más amenos y sentirme acompañado cada vez que lo necesite.

A el Virus por su gran labor y responsabilidad social que me permitieron tener un espacio con el cual contar para materializar mis actividades educativas.

A Dani, Alma, Vale, Fani, Ivon, Maricarmen, Nay, Angie, Mariana y Gaby por permitirme encontrar un espacio para hablar y poder expresar de mejor manera mis ideas.

A Mariana por todo tu apoyo incondicional, por creer en mí y escucharme como nadie, te quiero mucho, Tierrita.

A Dulce, gracias, señorita Togepi por ser y estar, su compañía y apoyo fueron de gran ayuda.

A Ari porque tu presencia y compañía me hacen sonreír y alegran mis días.

Al ejército de salvación por salvarme tantas veces, gracias, Santi por sanar tantas cosas que ustedes no rompieron.

Gracias a todos, por tanto, por las risas y el llanto, gracias por ser parte de mí.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	1
MARCO TEÓRICO	2
<i>ELECTRÓLITOS DE ESTADO SÓLIDO</i>	3
<i>TIPOS DE ELECTROLITOS SÓLIDOS INORGÁNICOS</i>	4
ELECTROLITOS TIPO NASICON	4
ELECTROLITOS TIPO PEROVSKITA	5
ELECTROLITOS TIPO GRANATE	6
ELECTROLITOS TIPO ARGIRODITA.....	7
ELECTROLITOS TIPO FLUORITA.....	8
ELECTROLITOS TIPO PIROCLORO	9
<i>ESTRUCTURA CRISTALINA EN SÓLIDOS</i>	10
<i>ESTRUCTURA TIPO PIROCLORO</i>	18
<i>PIROCLORO $Gd_2Zr_2O_7$</i>	22
<i>DEFECTOS CRISTALINOS</i>	25
<i>CONDUCTIVIDAD IÓNICA</i>	28
<i>SIMULACIONES ATOMÍSTICAS</i>	38
<i>OPTIMIZACIÓN DE LA CELDA</i>	46
<i>CÁLCULOS DE DEFECTOS</i>	49
INTRODUCCIÓN	52
<i>JUSTIFICACIÓN DEL PROBLEMA</i>	52
<i>HIPÓTESIS</i>	52
<i>OBJETIVOS</i>	53
OBJETIVO GENERAL	53
OBJETIVOS PARTICULARES	53
PROCEDIMIENTO	54
<i>OPTIMIZACIÓN DE LA CELDA DE $Gd_2Zr_2O_7$</i>	54
<i>CÁLCULO DE LOS RADIOS DE MOTT-LITTLETON APROPIADOS EN LAS SIMULACIONES</i>	54
<i>ENERGÍA DE FORMACIÓN DE DEFECTOS</i>	55
<i>CÁLCULO DE LA ENERGÍA EN LAS DIFERENTES RUTAS DE MIGRACIÓN DE OXÍGENO</i>	57
<i>DOPAJE ALIOVALENTE</i>	57

RESULTADOS Y DISCUSIÓN	61
<i>OPTIMIZACIÓN DE CELDA DE Gd₂Zr₂O₇</i>	61
<i>CÁLCULO DE LOS RADIOS DE MOTT-LITTLETON APROPIADOS EN LAS SIMULACIONES</i>	65
<i>ENERGÍA DE FORMACIÓN DE DEFECTOS</i>	71
<i>CÁLCULO DE LA ENERGÍA EN LAS DIFERENTES RUTAS DE MIGRACIÓN DE OXÍGENO</i>	73
RUTAS DE MIGRACIÓN DE VACANCIA EN EL POLIEDRO DE COORDINACIÓN DE ZIRCONIO.....	74
RUTAS DE MIGRACIÓN DE VACANCIA EN EL POLIEDRO DE COORDINACIÓN DE GADOLINIO.....	77
RADIO CRÍTICO EFECTIVO EN LAS RUTAS DE MIGRACIÓN DE VACANCIAS DE OXÍGENO.....	80
MIGRACIONES POR HUECOS.....	82
MIGRACIONES HUECO-VACANCIA DE OXÍGENO.....	86
MIGRACIONES POR INTERSTICIOS.....	89
MIGRACIONES VACANCIA-INTERSTICIO DE OXÍGENO.....	92
MIGRACIONES INTERSTICIO-HUECO DE OXÍGENO.....	95
<i>DOPAJE ALIOVALENTE</i>	99
MÉTODO DE DEFECTO PUNTUAL.....	101
MÉTODO DE SUPERCELDA.....	103
CONCLUSIONES.....	111
ANEXO A.....	113
ANEXO B.....	114
REFERENCIAS.....	118

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Electrólitos de uso común en dispositivos energéticos.	3
Figura 2. Estructura tipo NASICON de $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ reproducida con datos de (Yang & Hou, 2012) ...	5
Figura 3. Estructura tipo Perovskita.....	6
Figura 4. Esquema de la estructura tipo granate reproducida con datos de (Ren et al., 2015).....	7
Figura 5. Esquema de la estructura tipo argirodita. (a) Estructura cúbica. (b) Estructura ortorrómbica	8
Figura 6. Esquema de la estructura tipo fluorita	9
Figura 7. Parámetros de red en una celda unitaria.	10
Figura 8. Sistemas cristalinos.	11
Figura 9. Disposición de centrado de los átomos dentro de las celdas cristalinas (Puntos reticulares).	12
Figura 10. Traslación de una celda unitaria.	14
Figura 11. Rotación de 120° en molécula de trifloruro de boro.	14
Figura 12. Reflexiones posibles en la molécula del complejo diclorotetraamíncobalto (II).	15
Figura 13. Centro de inversión en la molécula del complejo diclorotetraamíncobalto (II).	15
Figura 14. Rotación impropia en una molécula de metano.....	16
Figura 15. Eje helicoidal 4_3	16
Figura 16. Ejemplo de plano de deslizamiento.	17
Figura 17. Ambiente de coordinación presente en los oxígenos estructurales de la estructura tipo pirocloro.	20
Figura 18. Poliedros de coordinación de los cationes A y B presentes en la estructura tipo pirocloro.	21
Figura 19. Celda unitaria de una estructura pirocloro $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. a) Posiciones atómicas respecto al origen 1. b). Poliedros de coordinación de los cationes Gd^{3+} y Zr^{4+} presentes en la estructura tipo pirocloro.	24
Figura 20. Poliedros de coordinación de los cationes Gd^{3+} y Zr^{4+} en la estructura tipo pirocloro. ...	24
Figura 21. Defectos puntuales en un cristal M^+B^- . Con la presencia de cationes (L^{2+}) y aniones (Y^{2-}) dopantes.....	26
Figura 22. Migración intersticial y perfil energético correspondiente de un ion de un sitio 1 a un sitio 2 en una trayectoria a.	31
Figura 23. Dos planos adyacentes en un cristal que contiene n_1 y n_2 iones en difusión separados por la distancia de salto a.....	32
Figura 24. Migración intersticial (iones color rosado) y perfil energético correspondiente durante su recorrido en una trayectoria a en presencia de un campo eléctrico.	36
Figura 25. Configuración del punto de silla y radio crítico para una migración aniónica en la estructura tipo pirocloro.	37
Figura 26. Energía de interacción total entre dos iones con carga opuesta que muestra la descomposición en componentes de largo y corto alcance.	41

Figura 27. Componentes de una suma de Ewald en un sistema unidimensional de cargas puntuales.....	42
Figura 28. Representación del modelo de capa de Dick Overhauser.	45
Figura 29. Representación gráfica de las regiones de Mott – Littleton en un defecto cristalino. De lado izquierdo una representación en 3D y de lado derecho una representación 2D.	49
Figura 30. Esquema de migración iónica.	57
Figura 31 a). Ángulos presentes en el poliedro de coordinación del Zr. b). Ángulos presentes en el poliedro de coordinación del Gd.....	63
Figura 32. Energía de vacancia de O1 respecto al cambio del radio de la región 1.	66
Figura 33. Tiempo de cálculo requerido para generar una vacancia de O1 respecto al cambio del radio de la región 1.	66
Figura 34. Energía de vacancia de O2 respecto al cambio del radio de la región 1.	67
Figura 35. Tiempo de cálculo requerido para generar una vacancia de O2 respecto al cambio del radio de la región 1.	67
Figura 36. Energía de vacancia de Gd respecto al cambio del radio de la región 1.....	68
Figura 37. Tiempo de cálculo requerido para generar una vacancia de Gd respecto al cambio del radio de la región 1.	68
Figura 38. Energía de vacancia de Zr respecto al cambio del radio de la región 1.....	69
Figura 39. Tiempo de cálculo requerido para generar una vacancia de Zr respecto al cambio del radio de la región 1.	69
Figura 40. Energía de vacancia de O1 respecto al cambio del radio de la región 2 con $R_1=17 \text{ \AA}$	70
Figura 41. Tiempo de cálculo requerido para generar una vacancia de O1 respecto al cambio del radio de la región 2a con $R_1=17 \text{ \AA}$	70
Figura 42. Energía de vacancia de O2 respecto al cambio del radio de la región 2a con $R_1=17 \text{ \AA}$. .	70
Figura 43. Tiempo de cálculo requerido para generar una vacancia de O2 respecto al cambio del radio de la región 2a con $R_1=17 \text{ \AA}$	70
Figura 44. Numeración de los vértices en el octaedro de coordinación ZrO_6 y señalización de la ruta de migración 1.....	75
Figura 45. Perfil energético de migración de oxígeno en el octaedro de coordinación ZrO_6 . Energía de migración de 1.8312 eV y distancia de 3.0562 \AA	75
Figura 46. Perfil energético de migración de oxígeno en el octaedro de coordinación ZrO_6 . Energía de migración de 1.8610 eV y distancia de 2.7149 \AA	75
Figura 47. Numeración de los vértices en el cubo de coordinación GdO_8 y señalización de la ruta de migración 12.....	78
Figura 48. Perfil energético de migración de oxígeno en el poliedro de coordinación GdO_8 . Energía de migración de 2.2272 eV y distancia de 3.1029 \AA	78
Figura 49. Perfil energético de migración de oxígeno en el poliedro de coordinación GdO_8 . Energía de migración de 1.8610 eV y distancia de 2.7149 \AA	78
Figura 50. Perfil energético de migración de oxígeno en el poliedro de coordinación GdO_8 . Energía de migración de 2.2272 eV y distancia de 3.1029 \AA	78
Figura 51. Ruta de migración para determinar el radio crítico en la migración de vacancia de O^{2-} entre dos átomos de Gd tomando como referencia el cubo de coordinación GdO_8	80
Figura 52. Perfil energético de migración de oxígeno del recorrido de la figura 51 Energía de migración de 2.2272 eV y distancia de mínima energía respecto al origen 0.0000 \AA	80

Figura 53. Ruta de migración para determinar el radio crítico en la migración de vacancia de O^{2-} entre un átomo de Gd y uno de Zr tomando como referencia el cubo de coordinación GdO_8	81
Figura 54. Perfil energético de migración de oxígeno del recorrido de la figura 52. Energía de migración de 1.5981 eV y distancia de mínima energía respecto al origen -0.1142 Å.....	81
Figura 55. Ruta de migración para determinar el radio crítico en la migración de vacancia de O^{2-} entre un átomo de Gd y uno de Zr tomando como referencia el octaedro de coordinación ZrO_6 ..	81
Figura 56. Perfil energético de migración de oxígeno del recorrido de la figura 54. Energía de migración de 1.5470 eV y distancia de mínima energía respecto al origen 0.4525 Å.....	81
Figura 57. Hue1. Hueco octaédrico de la vacancia intrínseca.....	82
Figura 58. Hue2. Segundo hueco presente en la estructura pirocloro $G_2Zr_2O_7$	83
Figura 59. Impedimento de migración de un Hue1 a otro Hue1.....	83
Figura 60. Migración “Hue1-Hue2” en la estructura pirocloro $G_2Zr_2O_7$	85
Figura 61. Perfil energético de migración “Hue1-Hue2”. Energía de migración de 3.3527 eV y distancia de 2.2794 Å.....	85
Figura 62. Migración “Hue2-Hue2” en la estructura pirocloro $G_2Zr_2O_7$	85
Figura 63. Perfil energético de migración “Hue2-Hue2”. Energía de migración de 1.9621 eV y distancia de 3.7222 Å.....	85
Figura 64. Migración “Vac1-Hue1” en la estructura pirocloro $G_2Zr_2O_7$	87
Figura 65. Perfil energético de migración “Vac1-Hue1”. Energía de migración de 2.1611 eV y distancia de 2.3024 Å.....	87
Figura 66. Migración “Vac1-Hue2” en la estructura pirocloro $G_2Zr_2O_7$	87
Figura 67. Perfil energético de migración “Vac1-Hue2”. Energía de migración de 5.8164 eV y distancia de 2.0440 Å.....	87
Figura 68. Migración “Vac2-Hue2” en la estructura pirocloro $G_2Zr_2O_7$	88
Figura 69. Perfil energético de migración “Vac2-Hue2”. Energía de migración de 2.2794 eV y distancia de 8.2741 Å.....	88
Figura 70. Migración “Vac3-Hue2” en la estructura pirocloro $G_2Zr_2O_7$	88
Figura 71. Perfil energético de migración “Vac3-Hue2”. Energía de migración de 2.5801 eV y distancia de 7.9141 Å.....	88
Figura 72. Intersticio presente entre dos átomos de gadolinio.....	89
Figura 73. Intersticio presente entre un átomo de gadolinio y uno de zirconio.....	89
Figura 74. Intersticio presente entre dos átomos de zirconio.....	89
Figura 75. Migración “Int1-Int1” en la estructura pirocloro $G_2Zr_2O_7$	90
Figura 76. Perfil energético de migración “Int1-Int1”. Energía de migración de 1.3417 eV y distancia de 1.8611 Å.....	90
Figura 77. Migración “Int2-Int2” en la estructura pirocloro $G_2Zr_2O_7$	91
Figura 78. Perfil energético de migración “Int2-Int2”. Energía de migración de 2.1906 eV y distancia de 3.7222 Å.....	91
Figura 79. Migración “Int3-Int2” en la estructura pirocloro $G_2Zr_2O_7$	91
Figura 80. Perfil energético de migración “Int3-Int2”. Energía de migración de 5.8031 eV y distancia de 2.6320 Å.....	91
Figura 81. Migración “Vac1-Int2” en la estructura pirocloro $G_2Zr_2O_7$	93
Figura 82. Perfil energético de migración “Vac1-Int2”. Energía de migración de 7.9760 eV y distancia de 2.7643 Å.....	93

Figura 83. Migración “Vac2-Int2” en la estructura pirocloro $G_2Zr_2O_7$	94
Figura 84. Perfil energético de migración “Vac2-Int2”. Energía de migración de 1.5700 eV y distancia de 1.3977 Å.	94
Figura 85. Migración “Vac2-Int1” en la estructura pirocloro $G_2Zr_2O_7$	94
Figura 86. Perfil energético de migración “Vac2-Int1”. Energía de migración de 6.8640 eV y distancia de 3.1813 Å.	94
Figura 87. Migración “Int1-Hue2” en la estructura pirocloro $G_2Zr_2O_7$	96
Figura 88. Perfil energético de migración “Int1-Hue2”. Energía de migración de 1.1928 eV y distancia de 1.8611 Å	96
Figura 89. Migración “Int2-Hue1” en la estructura pirocloro $G_2Zr_2O_7$	96
Figura 90. Perfil energético de migración “Int2-Hue1”. Energía de migración de 4.6325 eV y distancia de 2.9427 Å.	96
Figura 91. Migración “Int1-Hue1” en la estructura pirocloro $G_2Zr_2O_7$	97
Figura 92. Perfil energético de migración “Int1-Hue1”. Energía de migración de 4.0430 eV y distancia de 3.9480 Å.	97
Figura 93. Migración “Int3-Hue2” en la estructura pirocloro $G_2Zr_2O_7$	97
Figura 94. Perfil energético de migración “Int3-Hue2”. Energía de migración de 2.2116 eV y distancia de 1.8611 Å.	97
Figura 95 Comportamiento de la energía de red de los compuestos dopados en función de la cantidad molar de dopante en las superceldas por unidad fórmula.	109
Figura 96. Comportamiento de la energía de dopaje en función del volumen de las superceldas por unidad fórmula.....	110

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Características de los siete sistemas cristalinos.....	12
Tabla 2. Elementos de simetría.....	213
Tabla 3. Coordenadas atómicas en los dos arreglos posibles del grupo espacial 227 correspondiente a la estructura tipo pirocloro.....	21
Tabla 4. Parámetros de red para la estructura tipo pirocloro $Gd_2Zr_2O_7$	23
Tabla 5. Coordenadas para la estructura tipo pirocloro $Gd_2Zr_2O_7$	23
Tabla 6. Reacciones de formación de defectos en estructuras cristalinas.	27
Tabla 7. Posiciones atómicas en el compuesto $Gd_2Zr_2O_7$ (Villars & Cenzual, 2012).	61
Tabla 8. Parámetros de potenciales de corto alcance elegidos para el compuesto $Gd_2Zr_2O_7$	62
Tabla 9. Comparación de las posiciones atómicas y los parámetros de red reportados por (Villars & Cenzual, 2012) y los optimizados mediante los parámetros de Buckingham seleccionados en el compuesto $Gd_2Zr_2O_7$	62
Tabla 10. Comparación de los ángulos de los poliedros de coordinación presentes en la estructura de $Gd_2Zr_2O_7$ reportada y la estructura optimizada.....	64
Tabla 11. Energía de red cristalina por fórmula mínima del compuesto $Gd_2Zr_2O_7$ obtenida por simulación en GULP.....	64
Tabla 12. Número de iones, energía y tiempo de cálculo en función del radio de la región 1 en la vacancia de O1 con la región 2a de 40 Å.....	65
Tabla 13. Número de iones, energía y tiempo de cálculo en función del radio de la región 1 en la vacancia de O2 con la región 2a de 40 Å.....	66
Tabla 14. Número de iones, energía y tiempo de cálculo en función del radio de la región 1 en la vacancia de Gd con la región 2a de 40 Å.....	67
Tabla 15. Número de iones, energía y tiempo de cálculo en función del radio de la región 1 en la vacancia de Zr con la región 2a de 40 Å.	68
Tabla 16. Posiciones atómicas donde se efectuaron las vacancias e intersticios empleados para determinar la energía de formación de defectos ("Int. Tables Crystallogr.," 2006).....	71
Tabla 17. Energía obtenida por intersticios y vacancias en el compuesto $Gd_2Zr_2O_7$	72
Tabla 18. Energía de formación de defectos Schottky y Frenkel de oxígeno en el compuesto $Gd_2Zr_2O_7$	72
Tabla 19. Datos de las migraciones de oxígeno efectuadas en el octaedro ZrO_6	76
Tabla 20. Datos de las migraciones de oxígeno efectuadas en el cubo irregular GdO_8	79
Tabla 21. Datos de las migraciones de oxígeno intersticiales efectuadas en el compuesto $Gd_7Zr_7O_2$ mediante huecos estructurales.....	84
Tabla 22. Datos de las migraciones de oxígeno intersticio-vacancia efectuadas en el compuesto $Gd_7Zr_7O_2$	86
Tabla 23. Datos de las migraciones de oxígeno intersticio-intersticio efectuadas en el compuesto $Gd_7Zr_7O_2$	90
Tabla 24. Datos de las migraciones de oxígeno vacancia-intersticio efectuadas en el compuesto $Gd_7Zr_7O_2$	92

Tabla 25. Datos de las migraciones de oxígeno vacancia-intersticio efectuadas en el compuesto $Gd_7Zr_7O_{20}$.	95
Tabla 26. Datos de las migraciones de oxígeno de menor energía efectuadas en el compuesto $Gd_7Zr_7O_{20}$.	98
Tabla 27. Valores de los radios iónicos de los cationes del $Gd_2Zr_2O_7$ y las especies dopantes (Shannon & IUCr, 1976).	98
Tabla 28. Parámetros de potenciales de corto alcance elegidos para los óxidos empleados como dopantes.	100
Tabla 29. Parámetros y energía de red de las estructuras optimizadas de los óxidos empleados como dopantes.	100
Tabla 30. Posiciones atómicas elegidas para efectuar los cálculos de dopaje.	101
Tabla 31. Energía de dopaje en el sistema $Gd_2Zr_2O_7$ mediante el método de defecto puntual.	102
Tabla 32. Posiciones atómicas de los defectos puntuales en las superceldas $1 \times 1 \times 1$, $2 \times 1 \times 1$, $2 \times 2 \times 1$ y $2 \times 2 \times 2$.	105
Tabla 33. Energía de red por unidad fórmula de los compuestos dopados de las superceldas $1 \times 1 \times 1$, $2 \times 1 \times 1$, $2 \times 2 \times 1$ y $2 \times 2 \times 2$.	106
Tabla 34. Energía de sustitución por unidad fórmula de los compuestos dopados de las superceldas $1 \times 1 \times 1$, $2 \times 1 \times 1$, $2 \times 2 \times 1$ y $2 \times 2 \times 2$.	106
Tabla 35. Energía de dopaje por unidad fórmula de las superceldas $1 \times 1 \times 1$, $2 \times 1 \times 1$, $2 \times 2 \times 1$ y $2 \times 2 \times 2$.	108
Tabla 36. Los 230 grupos espaciales clasificados por sistemas cristalinos	113
Tabla 37. Energía, tiempo de cálculo y número de iones en función del radio de la región 2 en la vacancia de O1 con la región 1a de 17 \AA .	114
Tabla 38. Energía, tiempo de cálculo y número de iones en función del radio de la región 2 en la vacancia de O2 con la región 1a de 17 \AA .	116

RESUMEN

En la presente tesis se realizó un estudio teórico para determinar la energía de las diferentes rutas de migración del ion O^{2-} en la estructura pirocloro de $Gd_2Zr_2O_7$ empleando simulaciones atomísticas con potenciales clásicos. Como primer paso se optimizó la celda eligiendo los potenciales de Buckingham adecuados que permitieron la obtención de la energía de red así como de los parámetros estructurales que modelan de manera satisfactoria al sistema cristalino.

Los electrolitos sólidos en su mayoría son óxidos en los que el anión O^{2-} suele presentarse como el portador de carga por lo que en el compuesto $Gd_2Zr_2O_7$ después de obtener los radios óptimos de las Regiones I y II (17 Å y 34 Å) para el método de Mott – Littleton se calculó la energía de formación de defectos puntuales —vacancias e intersticios de los iones que conforman el compuesto— así como defectos asociados tipo Shottky y Frenkel de oxígeno con la finalidad de confirmar al portador de carga, dando como resultado un menor valor de energía en los defectos que involucran mayoritariamente al ion oxígeno confirmándolo como el portador de carga en el sistema. Para el caso de los defectos tipos Frenkel de O1 y O2 los valores de energía de migración fueron de 3.7906 eV y 4.6982 eV respectivamente de manera que los defectos tipo Frenkel de O^{2-} predominan en el sistema.

Por lo anterior se plantearon rutas de migración del ion oxígeno donde se pudo contemplar que la movilidad del portador de carga se efectúa de manera lineal mediante mecanismos intersticiales gracias a los huecos intrínsecos presentes en la estructura, siendo la migración “Int1-Hue2” la más posibilitada con el valor de energía más bajo de 1.1920 eV. Por otro lado la migración por las aristas de los poliedros de coordinación se lleva a cabo preferentemente mediante una trayectoria curva con una energía de 1.5470 eV.

Sabiendo que las migraciones de oxígeno a través de los intersticios de la estructura son las que presentan menor energía de migración se determinó la energía de dopaje, por el método de defecto puntual y supercelda, de cationes de mayor número de oxidación al Gd^{3+} y Zr^{4+} para incorporar oxígenos intersticiales en la red. Se eligió al Ce^{4+} para sustituir al gadolinio y a Ta^{5+} y Nb^{5+} en sustitución del zirconio; de los tres cationes se observó que es más favorable llevar a cabo la sustitución aliovalente con Ce^{4+} al presentar la menor energía de dopaje con un valor de 77.8006 eV en el método de defecto puntual.

MARCO TEÓRICO

El aumento de la población humana en el mundo trae consigo la necesidad de una mayor cantidad de recursos energéticos que satisfagan diferentes necesidades de nuestras vidas por lo que es preocupante la generación de dispositivos electroquímicos empleados en sistemas de almacenamiento o de conversión de energía, tales como baterías, celdas de combustible y supercondensadores (Liu et al., 2018; Mirzaeian et al., 2017). Una celda electroquímica consta de dos electrodos, un ánodo y un cátodo en el que se proporciona energía de un punto a otro utilizando un electrolito como medio. Por esta razón, generalmente podemos referirnos a los materiales electrolíticos como una parte esencial de todos los dispositivos como las baterías, las celdas de combustible y los supercondensadores. Las aplicaciones de estos dispositivos electroquímicos dependen en gran medida de las propiedades del electrolito utilizado (Chen & Adams, 2014; Jacob et al., 2018; Kouchachvili et al., 2018). Cada electrolito tiene sus propios límites específicos; por ejemplo, el intervalo de trabajo de acuerdo a su potencial químico, temperaturas de ebullición, congelación y descomposición y densidades (Abbas et al., 2022). Los electrolitos cambian según las condiciones de su sistema. Hay diferentes tipos de electrolitos, pero generalmente podemos examinarlos en dos clases: los electrolitos líquidos y los electrolitos de estado sólido.

Los electrolitos comúnmente usados para algunos sistemas electroquímicos que producen electricidad se ve en la *Figura 1* (Farsak & Kardaş, 2018), nombrando de manera general el tipo de electrolitos empleados en celdas de combustible y sistemas de baterías. Las líneas punteadas verticales separan los electrolitos en fase sólida, mientras que las líneas horizontales separan los electrolitos en fase líquida. Esta figura presenta los electrolitos más estudiados y forman parte de diferentes dispositivos energéticos más investigados. Dado que las condiciones de funcionamiento de cada sistema son diferentes, los electrolitos a utilizar varían según el sistema.

Los tipos de electrolitos Zn-aire en los que el ánodo está fabricado de zinc, mientras que el cátodo está expuesto al aire ambiental comúnmente investigados son: electrolito acuoso, electrolito líquido iónico y electrolito polimérico. En las baterías de Mg-O₂ (ánodo de magnesio y cátodo donde reacciona el oxígeno); electrolitos iónicos y apróticos y electrolitos poliméricos en estado sólido. En celdas de combustible se utilizan polímeros, electrolitos cerámicos y electrolitos acuosos. El electrolito más efectivo se determina de acuerdo con

las propiedades y los requisitos del sistema; por lo tanto, debe conocerse a detalle el tipo de electrolito para sus fines de uso.

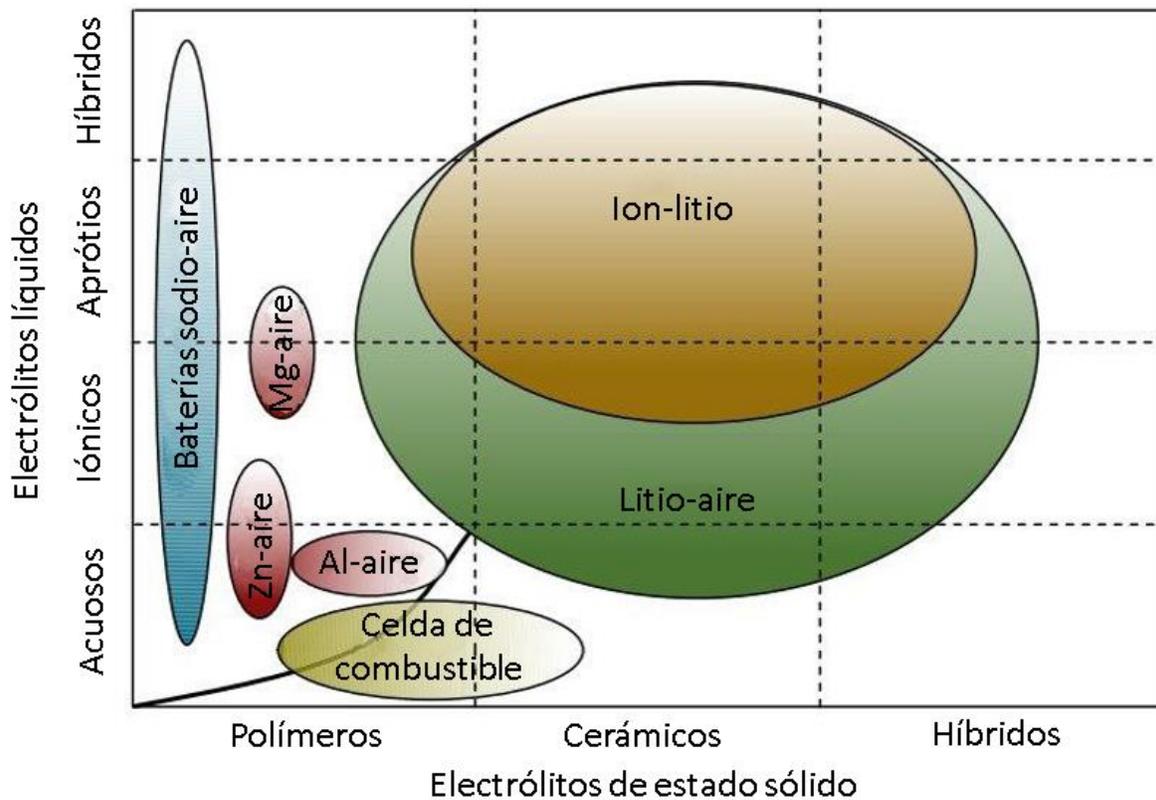


Figura 1. Electrolitos de uso común en dispositivos energéticos.

ELECTRÓLITOS DE ESTADO SÓLIDO

Los dispositivos relacionados con la producción y transformación de energía requieren perfeccionamientos en diferentes parámetros operativos de sus componentes electrolíticos como lo es la resistencia mecánica, la flexibilidad del diseño y la seguridad de su manejo. Los investigadores en el campo del almacenamiento de energía eléctrica se han esforzado en encontrar soluciones nuevas e innovadoras de nuevos materiales electrolíticos conocidos como electrolitos sólidos. Los electrolitos sólidos deben satisfacer numerosos requisitos, entre ellos: transporte iónico alto, conducción electrónica despreciable y estabilidad termodinámica en un amplio intervalo de temperatura, flexibilidad mecánica, una diversidad de diseños y ser seguros de manejar (Zhao et al., 2020; Zheng et al., 2018). Aunque los electrolitos en estado sólido constan de estas propiedades, que se consideran vitales para ser empleados en los sistemas de almacenamiento de energía eléctrica, aún

enfrentan varios problemas, como una conductividad iónica deficiente y propiedades de interfaces imperfectas (contacto electrodo/electrolito deficiente y alta resistencia interfacial) (Ivers-Tiffée, 2009) lo cual limita sus aplicaciones industriales más amplias (Liu et al., 2018).

Dentro de los tipos de electrolitos sólidos se encuentran los electrolitos inorgánicos o electrólitos cerámicos. Los electrolitos sólidos inorgánicos son materiales de conducción de un solo tipo de ion responsable de la corriente total al aplicar un gradiente de potencial eléctrico y/o químico. Las propiedades mencionadas anteriormente hacen que los electrolitos sólidos cerámicos sean una opción preferida para su adopción como electrolito en sistemas de almacenamiento o generación de energía electroquímica. En particular en las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) se consideran sistemas alternativos de generación de energía eléctrica debido a la alta eficiencia de conversión de energía, la flexibilidad del combustible, incluidas las perspectivas de operar directamente con gas natural y la seguridad ambiental (Alaswad et al., 2022; Yamamoto, 2000) a través de celdas electroquímicas de alta temperatura con electrolitos sólidos conductores de iones de oxígeno. Sin embargo, los electrolitos sólidos inorgánicos poseen una conductividad iónica en orden de magnitud $\leq 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ a temperatura ambiente por lo que se busca mejorar las propiedades de conducción iónica

TIPOS DE ELECTROLITOS SÓLIDOS INORGÁNICOS

ELECTROLITOS TIPO NASICON

Las membras conductoras superiónicas de sodio (NASICON) son membranas sólidas con la fórmula química $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, $0 < x < 3$ (Goodenough et al., 1976) que proporcionan una excelente resistencia estructural y una conductividad iónica sobresaliente. Los átomos de fósforo dentro de la estructura forman tetraedros PO_4 conectados a octaedros ZrO_6 para formar una estructura tridimensional con caminos interconectados. La conducción iónica en la estructura cristalina ocurre a través de huecos y depende de la naturaleza del ion estructural. Cuando los tamaños de los canales (huecos) de la estructura y el radio iónico de la especie portadora de carga coinciden proporcionan la máxima conductividad iónica.

Se han reportado electrolitos sólidos conductores de iones de litio tipo NASICON $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ (M = Ti, Zr, Ge, Hf) estables en agua (Yang & Hou, 2012). Entre ellos, se ha encontrado

que la membrana que contiene Ti exhibe la conductividad de iones de litio más alta a temperatura ambiente debido a que la resistencia del material a la fuga de corriente iónica a través de su cuerpo es baja, es decir, presenta una resistencia de bajo volumen (V. Thangadurai & Weppner, 2002) con una conductividad de $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. La estructura tipo NASICON es una estructura importante de investigación, ya que permite utilizar una amplia gama de iones en estructuras con titanio y fósforo. En la *Figura 2* se muestra una estructura típica NASICON en tres dimensiones correspondiente al $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ donde los espacios formados entre los octaedros y tetraedros son los canales por los cuales el ion Li^{1+} efectúa su migración iónica. Aunque los electrolitos sólidos inorgánicos de tipo NASICON tienen estabilidad estructural y una conductividad iónica superior, estos valores siguen siendo inferiores a los preferidos para aplicaciones comerciales.

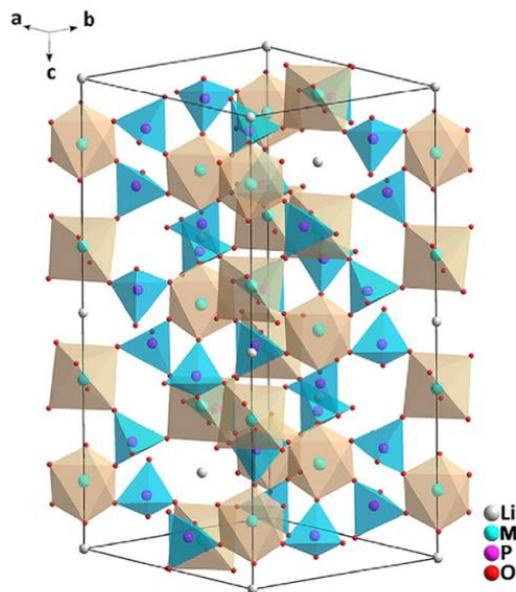


Figura 2. Estructura tipo NASICON de $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ reproducida con datos de (Yang & Hou, 2012).

ELECTROLITOS TIPO PEROVSKITA

Los materiales en estado sólido que presentan estructura perovskita son aquellos con estructura ABO_3 donde A es un catión de gran tamaño con estado de oxidación $1+$ o $2+$ y B es un metal de transición con estado de oxidación $4+$ o $5+$ que forma octaedros BO_6 unidos por los vértices donde ocho de estos octaedros rodean a una gran cavidad

cuboctaédrica que es el sitio de los cationes A. En las estructuras tipo perovskita un buen portador de carga suele ser el litio donde la conductividad se efectúa por el movimiento de los iones a través de los espacios en la estructura del material así como del mecanismo de vacancias de los sitio A en las estructura como se ve en la *Figura 3*. La conductividad iónica es muy sensible al contenido de litio por lo que el remplazo de los cationes A y/o B por cationes de diferentes valencias ajusta las propiedades y la estructura física de los electrolitos de estado sólido basados en la estructura de perovskita; a este proceso se le conoce como dopaje aliovalente. Sin embargo, este tipo de electrolito resulta inadecuado para los electrodos negativos (cátodos) de litio y grafito, ya que estas estructuras son inestables para potenciales superiores a 1.5 V (Wenzel et al., 2015; Bohnke et al., 1996).

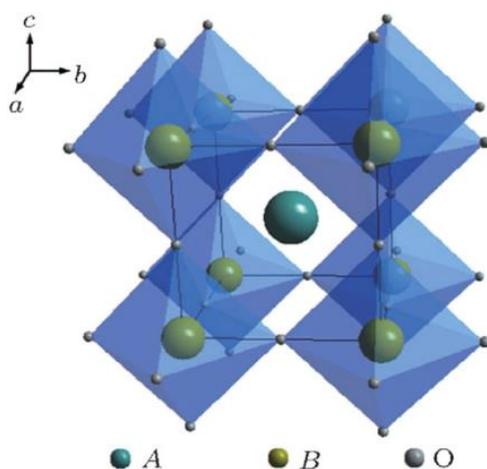


Figura 3. Estructura tipo Perovskita.

ELECTROLITOS TIPO GRANATE

La estructura cristalina tipo granate puede escribirse como $\text{Li}_3\text{B}_3\text{C}_2\text{O}_{12}$, donde B es un catión de coordinación cuatro, C un catión de coordinación seis y Li^+ es un catión de coordinación ocho que da como resultado una alta conducción de iones Li^+ (Ren et al., 2015). La estructura típica se muestra en la *Figura 4*.

Todos los electrolitos de estado sólido con estructura basada en granate se han investigado sustancialmente debido a su estabilidad y su buena conductividad iónica (K. Fu et al., 2017) El primer electrolito inorgánico tipo granate fue reportado por primera vez en 2005 por (Venkataraman Thangadurai & Weppner, 2005) y luego el mismo grupo reportó una alta conductividad iónica de $2.7 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ a 25°C (Narayanan et al., 2012). Aunque se ha

encontrado que este tipo de electrolito de estado sólido es altamente estable incluso a temperaturas muy altas, como 900 °C (Murugan et al., 2007); sin embargo, se han presentado informes en la literatura de estructuras inestables a temperaturas aún más bajas contra electrodos positivos (Kim et al., 2011).

Las composiciones químicas que se encuentran con frecuencia para los compuestos con estructuras tipo granate son $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) y $\text{Li}_6\text{Ala}_2\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$). La mejor característica de los materiales tipo granate es que la conductividad del “bulk” de la estructura es casi la misma que la conductividad total, lo que significa que la resistencia del límite de grano debe ser muy pequeña.

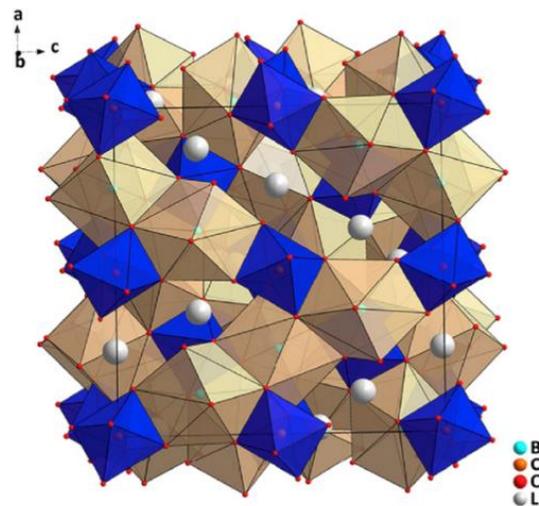


Figura 4. Esquema de la estructura tipo granate reproducida con datos de (Ren et al., 2015)

ELECTROLITOS TIPO ARGIRODITA

Los electrolitos sólidos tipo argiroditas llevan el nombre del mineral Ag_8GeS_6 . Se han reportado argiroditas con metales trivalente como Fe^{3+} , Al^{3+} y Ga^{3+} así como argiroditas de plata y oro que se han sintetizado e investigado durante siete décadas (Palache, 1944). Otro tipo de argiroditas son las basados en $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) que muestra la mayor conductividad iónica a temperatura ambiente en un intervalo de 10^{-2} a $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ (Deiseroth et al., 2008) con excelente ciclo de trabajo cuando se usa con diferentes materiales de ánodo y cátodo, es decir, pueden emplearse una y otra vez teniendo el mismo rendimiento (Chen & Adams, 2014). La mayoría de las argiroditas adoptan una estructura cúbica de alta temperatura con desorden de cationes como se muestra en la *Figura 5(a)*. Mientras que las

argirodita que poseen haluros muestran una estructura ortorrómbica como se muestra en la *Figura 5(b)*.

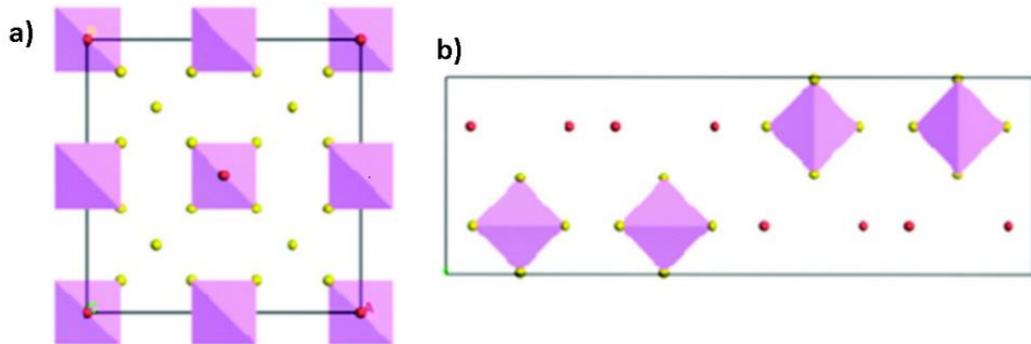


Figura 5. Esquema de la estructura tipo argirodita. **(a)** Estructura cúbica. **(b)** Estructura ortorrómbica

ELECTROLITOS TIPO FLUORITA

La estructura tipo fluorita es una estructura cúbica centrada en las caras, en la que los cationes de una misma especie se sitúan en los vértices y en el centro de las caras del cubo (*Figura 6*) y los aniones ocupan los ocho sitios tetraédricos en una celda unitaria. Esta estructura se encuentra en muchos materiales, incluyendo algunos compuestos binarios como el fluoruro de calcio (CaF_2) y el óxido de cerio (CeO_2). Se observa que en los óxidos de tipo fluorita las composiciones no estequiométricas, tales como $\text{UO}_{2\pm x}$, CeO_{2-x} y zirconia estabilizada con itria ($\text{ZrO}_2:\text{Y}$ YSZ) contienen vacantes aniónica para mantener la neutralidad de carga debido a la presencia de iones Y^{3+} en sitios Zr^{4+} (Alaswad et al., 2022). La no estequiometría influye fuertemente en el comportamiento cinético de los defectos puntuales y las propiedades físicas de los óxidos de tipo fluorita, en particular para aplicaciones SOFC.

El electrolito tipo fluorita más utilizado en las SOFC es la zirconia estabilizada YSZ. En su forma pura, la conductividad iónica de la zirconia es baja ($1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a $500 \text{ }^\circ\text{C}$) (Ivers-Tiffée, 2009). A temperatura ambiente, la zirconia tiene una estructura cristalina monoclinica (m) que cambia a una forma tetragonal (t) por encima de $1170 \text{ }^\circ\text{C}$ y a una forma de fluorita cúbica por encima de $2370 \text{ }^\circ\text{C}$ (Singhal, 2001). Sin embargo, la adición de óxidos aliovalentes como Y_2O_3 , CaO , MgO o Sc_2O_3 estabilizan la estructura de fluorita cúbica del ZrO_2 desde temperatura ambiente hasta su punto de fusión y, al mismo tiempo, aumentan

la concentración de vacancia de oxígeno, lo que provoca una mayor conductividad iónica en un intervalo extendido de presiones parciales de oxígeno (Kharton et al., 2004).

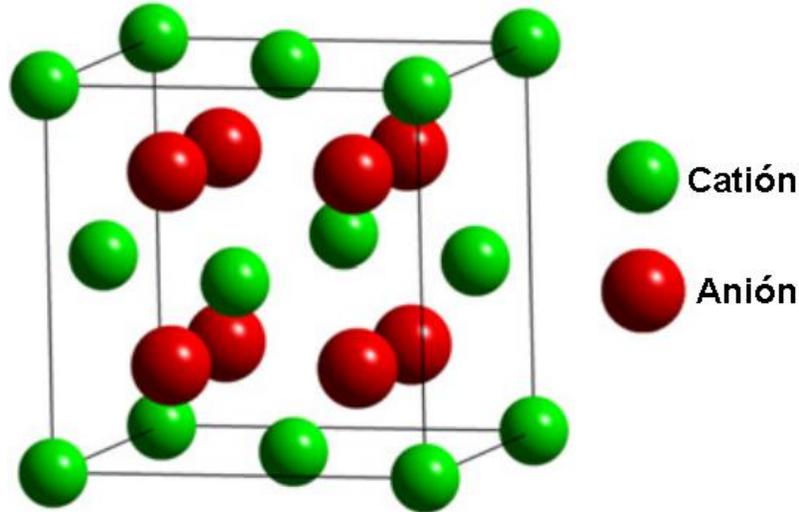


Figura 6. Esquema de la estructura tipo fluorita

ELECTROLITOS TIPO PIROCLORO

Los materiales conductores de iones oxígeno con estructura de pirocloro se han estudiado desde la década de 1960. La red de pirocloro $A_2B_2O_7$ se puede considerar como una estructura basada en fluorita $(A,B)O_2$ con un sitio de oxígeno vacante por unidad fórmula en la que las vacantes aniónicas están ordenadas. Estos sitios desocupados proporcionan vías para el transporte rápido de oxígeno. A temperaturas elevadas, típicamente tan altas como 1650–2500 K, la mayoría de los pirocloros se desordenan en polimorfos de fluorita (Kramer & Tuller, 1995). La disminución del radio catiónico del sitio A favorece la transición pirocloro a fluorita. Entre los electrolitos tipo pirocloro que poseen el nivel más alto de conducción iónica de oxígeno se encuentra el $Gd_{2-x}Ca_xTi_2O_7$ con $X = 0.20$ (Anantharaman & Dasari, 2021) donde el catión A de Gd está siendo sustituido por calcio.

En este trabajo se estudia la movilidad aniónica dentro de un compuesto tipo pirocloro, por lo que esta estructura se describirá de manera más detallada más adelante, para esto primero hablaremos sobre la estructura cristalina en sólidos.

ESTRUCTURA CRISTALINA EN SÓLIDOS

La estructura cristalina describe la forma en que los sólidos se ordenan y empaquetan sus átomos, moléculas o iones. La cristalografía es el estudio de los cristales y su formación. Los compuestos que presentan estructuras cristalinas están formados por arreglos regulares de átomos en tres dimensiones, estos arreglos se pueden representar mediante una unidad o motivo que se repite y se llama celda unitaria. Una celda unitaria se puede definir como la unidad repetitiva más pequeña que muestra la simetría completa de la estructura cristalina en forma de paralelepípedo (West, 2022).

Para poder detallar una celda cristalina es necesario emplear los llamados parámetros de red que incluyen tres aristas de una celda (a , b y c) y tres ángulos (α , β y γ) (Figura 7). A partir de las dimensiones posibles de los parámetros de la red, longitud de sus lados y los ángulos formados, se tiene 7 sistemas cristalinos que son: cúbico, tetragonal, ortorrómbico, hexagonal, monoclinico, triclinico y trigonal (Figura 8).

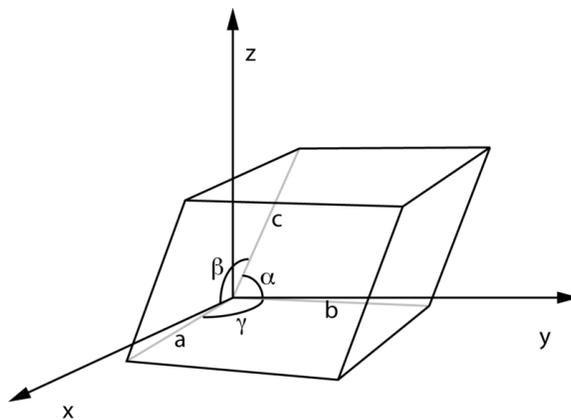


Figura 7. Parámetros de red en una celda unitaria.

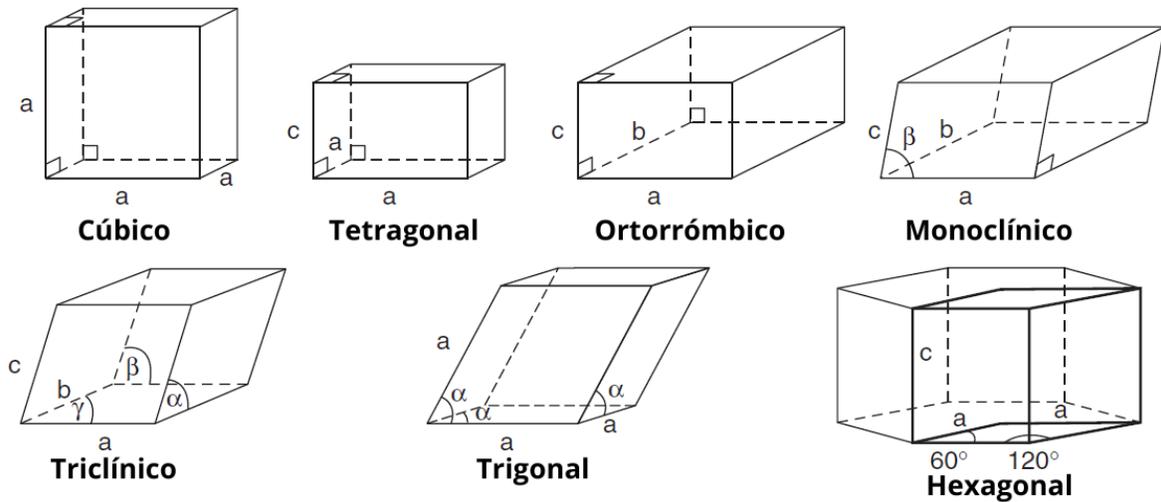


Figura 8. Sistemas cristalinos.

Para puntualizar plenamente la estructura cristalina de un sólido, además de definir la forma geométrica de la red, se necesita establecer las posiciones de los átomos o moléculas en la celda; lo que se denomina puntos reticulares. Las opciones son las siguientes (*Figura 9*):

- Celda primitiva o sencilla (**P**): El motivo ocupan sólo los vértices de la celda unidad.
- Celda centrada en el cuerpo (**I**): El motivo ocupan los vértices, así como el centro de la celda.
- Celda centrada en la base (**S**): El motivo, además de ocupar los vértices, ocupan el centro de alguna cara de la celda.
- Celda centrada en las caras (**F**): La celda unitaria presenta motivos en todos los vértices y en cada una de las caras.

La disposición de los átomos o moléculas dentro de la celda junto con los 7 sistemas cristalinos dan lugar a 14 configuraciones básicas de redes cristalinas llamadas redes de Bravais, las cuales se enumeran en la *Tabla 1*.

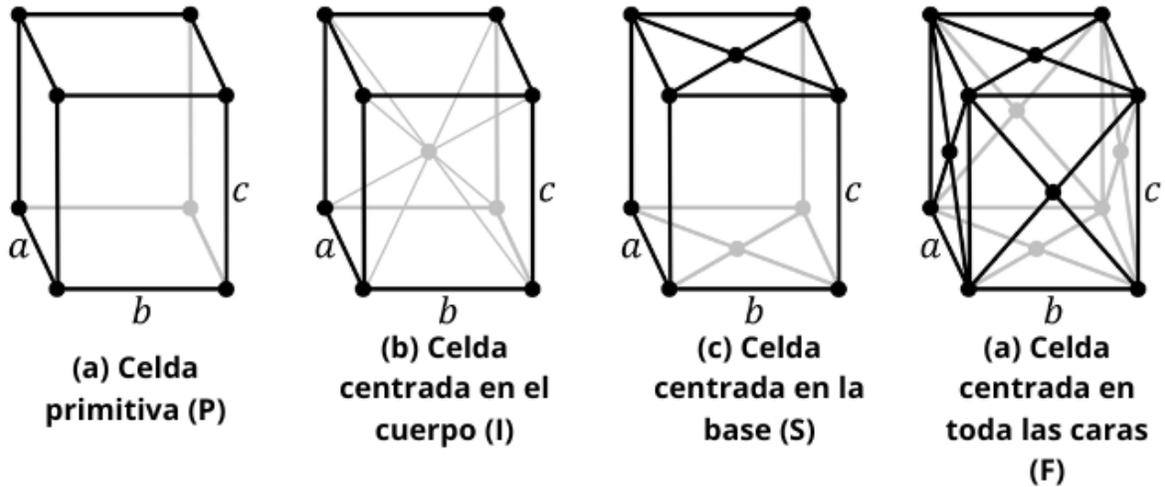


Figura 9. Disposición de centrado de los átomos dentro de las celdas cristalinas (Puntos reticulares).

Tabla 1. Características de los siete sistemas cristalinos.

Sistema cristalino	Ejes	Ángulos entre ejes	Puntos reticulares
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, F, I
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, F, I, A (B o C)
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	P
Trigonal (o Romboédrico)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	P
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$	P, C
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma (\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ)$	P

Otro de los elementos importantes para describir a los sólidos cristalinos es la simetría puntual, la cual consiste en operaciones y elementos de simetría. Una operación de simetría es una transformación que se realiza en un objeto (como una molécula o un cristal) que lo deja sin cambios. Esto significa que después de la transformación, el objeto se ve

exactamente igual que antes de que se realizara la transformación. Hay varios tipos de operaciones de simetría puntual: la rotación, la reflexión e inversión.

Las operaciones de simetría representan una "acción" sobre un objeto, mientras que los elementos de simetría hacen una descripción en términos geométricos estáticos. Forman el lugar geométrico (elemento geométrico), orientado en el espacio, en el que se realiza una operación de simetría o un grupo cíclico de operaciones (plano para una reflexión, eje para una rotación, punto o centro para una inversión), junto con una descripción de operaciones. En otras palabras, el elemento de simetría es el "subespacio invariante" de una operación dada, es decir, el conjunto de puntos fijos que son invariantes bajo la operación (Hahn & Klapper, 2005).

Existen dos nomenclaturas para identificar a los elementos de simetría, el sistema Hermann-Mauguin empleado en cristalografía y el sistema Schönflies de uso en espectroscopia como se muestra en la *Tabla 2*.

Tabla 2. Elementos de simetría.

	Elemento de simetría	Notación de Hermann-Mauguin	Notación de Schonflies
Simetría puntual	Plano de reflexión	m	σ_v, σ_h
	Eje de rotación	$n = 2, 3, 4, 6$	$C_n (C_2, C_3, etc)$
	Eje de inversión	$\bar{n} (= \bar{2}, \bar{3}, etc.)$	---
	Centro de inversión	$\bar{1}$	i
Simetría espacial	Plano de deslizamiento	a, b, c, d, n	---
	Eje helicoidal	$2_1, 3_1, etc.$	---

La simetría de traslación es el movimiento de manera directa de un objeto en el cual todos sus puntos se mueven en la misma distancia y dirección resultando una figura idéntica que se ha desplazado sobre un eje. Este tipo de simetría da periodicidad a los sistemas cristalinos. En la *Figura 10* podemos ver la traslación de una celda unitaria en los tres ejes cartesianos dando origen a una red cristalina.

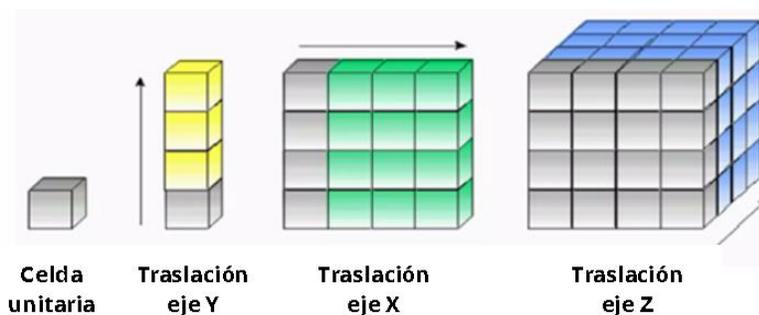


Figura 10. Traslación de una celda unitaria.

Simetría de rotación, también conocida como simetría axial, se refiere a la rotación de un objeto o sistema alrededor de un eje central. Esto puede ser una rotación completa (360 grados) o parcial (menos de 360 grados), es decir, $360^\circ/n$; n se conoce como orden de rotación.

La notación de Hermann-Mauguin es la empleada en cristalografía y para el caso de la rotación consiste en un número n , por ejemplo en el caso que una rotación de 60° permita se representa como “6”, es decir, $360^\circ/6$. La *Figura 11* muestra el ejemplo de una rotación de 120° para la molécula de trifloruro de boro (BF_3).

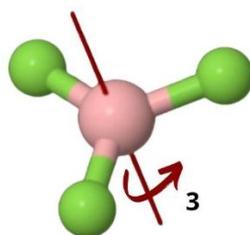


Figura 11. Rotación de 120° en molécula de trifloruro de boro.

La *simetría de reflexión* es un tipo de simetría en el que se refleja un objeto a través de un plano. Para entender cómo funciona la simetría de reflexión, imaginemos un objeto en un plano que tiene un eje de simetría, como una línea que divide al objeto en dos mitades simétricas. Si reflejamos el objeto a través de este eje, obtendremos una imagen idéntica a la original. En la notación de Hermann-Mauguin se utiliza la letra “m” al referirse a una reflexión. La *Figura 12* ilustra diferentes reflexiones en una molécula del complejo diclorotetraamincobalto (II).

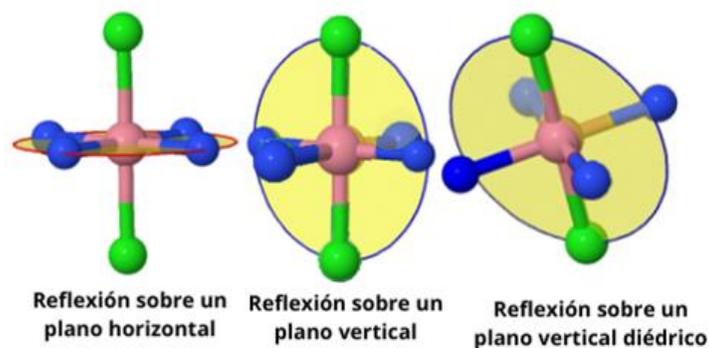


Figura 12. Reflexiones posibles en la molécula del complejo diclorotetraamíncobalto (II).

La *simetría de inversión* es un tipo de simetría en la que un objeto o sistema se mantiene inalterado después de ser invertido en un punto o centro de inversión. La inversión es una operación que involucra cambiar la posición de cada punto en un objeto o sistema por su punto opuesto a través del centro de inversión. Un objeto con simetría de inversión tiene al menos un punto en su interior tal que cualquier punto a una distancia r del centro de inversión tiene un punto correspondiente a una distancia r del centro, pero en la dirección opuesta. En otras palabras, el objeto se ve igual después de ser invertido en el centro de inversión. Empleando la notación de Hermann-Mauguin se denota como " $\bar{1}$ ". En la *Figura 13* se observa el centro de inversión para la molécula de diclorotetraamíncobalto (II).

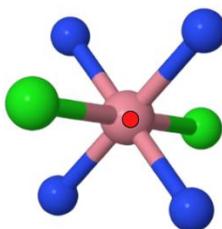


Figura 13. Centro de inversión en la molécula del complejo diclorotetraamíncobalto (II).

La *rotación impropia o rotoinversión* es una operación de simetría en la que un objeto se gira en una dirección específica, pero al mismo tiempo se invierte. En otras palabras, es una combinación de una rotación y una inversión y se representa como " \bar{n} " en la notación de Hermann-Mauguin.

La rotación impropia es diferente de una rotación propia, que es simplemente una rotación sin inversión. La rotación propia no cambia la orientación o la forma del objeto, mientras

que la rotación impropia lo hace. En la *Figura 14* puede observarse una rotación impropia en una molécula de metano con una rotación 2 y una inversión.

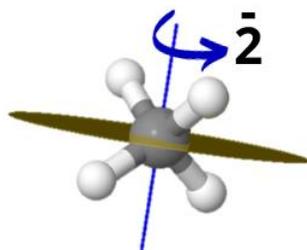


Figura 14. Rotación impropia en una molécula de metano.

El conjunto de elementos de simetría mencionados y la disposición espacial en la que se encuentran combinados debido a la repetición periódica de una celda unitaria en el espacio tridimensional originan 32 grupos puntuales (*clases cristalinas*).

Pero también existen dentro de la simetría espacial ejes helicoidales y planos de deslizamiento.

Un *eje helicoidal* es la composición de una rotación con una traslación paralela al eje. Su notación de Hermann-Mauguin designa la rotación “n” y un subíndice que señala la componente traslacional (τ) en relación a la rotación, teniendo por ejemplo 2_1 , 3_1 , 4_3 , 6_3 , etc. La razón τ/n proporciona la traslación que hay que efectuar después de cada subgiro rotacional en sentido contrario a las manecillas del reloj. En la *Figura 15* se ejemplifica un eje helicoidal 4_3 .

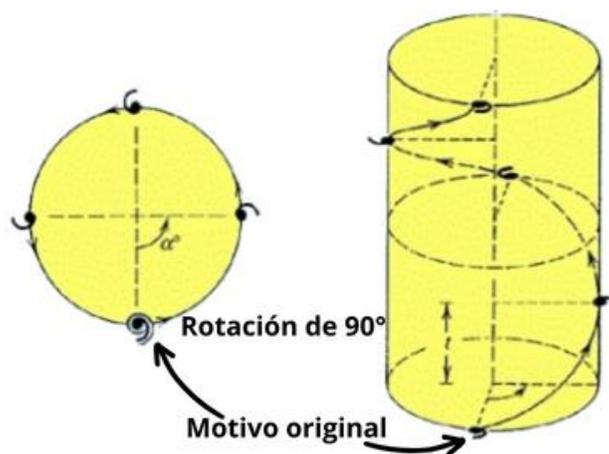


Figura 15. Eje helicoidal 4_3 .

Un *plano de deslizamiento* (Figura 16) está compuesto por una reflexión y una traslación paralela al plano de reflexión. “La componente traslacional puede ser la mitad de la unidad de traslación (planos a, b, c, n, e) o la cuarta parte (planos d), siempre en alguna dirección paralela al plano” (Laude et al., 2023).

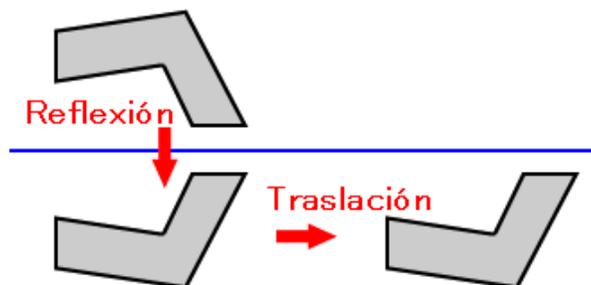


Figura 16. Ejemplo de plano de deslizamiento.

Utilizando los elementos de simetría puntual y las combinaciones con los ejes helicoidales y planos de deslizamiento se originan 230 grupos espaciales. El grupo espacial de menor simetría es el asignado con el número 1 y va aumentando la simetría hasta llegar al grupo 230 como se especifica en el [Anexo A](#) (“Int. Tables Crystallogr.,” 2006).

Los grupos espaciales describen cómo se organizan y distribuyen los átomos en un cristal o estructura cristalina y se representan mediante una notación específica. Cada uno de éstos se divide en diferentes subgrupos espaciales, que se clasifican en función de su simetría y las operaciones de simetría que describen su estructura cristalina.

La notación de grupo espacial se compone de una letra mayúscula que indica el tipo de red de Bravais, seguida de un número que indica el subgrupo espacial. Por ejemplo, el grupo espacial $P63/mmc$ describe un cristal hexagonal con un eje de simetría de rotación de 6 y un plano de reflexión (subgrupo espacial $63/mmc$).

En las estructuras cristalinas se pueden reconocer átomos con un ambiente característico y simetría diferenciable a otros átomos (aunque sean el mismo tipo de elemento) y son llamados “átomos estructurales”. Los átomos estructurales se identifican mediante coordenadas atómicas dentro de la estructura cristalina y cómo es posible que existan posiciones equivalentes de estos se señalan mediante coordenadas de unas posiciones especiales. En todos los grupos espaciales se presentan posiciones especiales que se organizan de manera sistemática y fácil de entender utilizando el número de posiciones equivalentes (*multiplicidad*), la notación de Wyckoff y la simetría del sitio.

Las posiciones de Wyckoff se refieren a la clasificación de los átomos o iones en una celda unitaria según su simetría. Una posición Wyckoff se indica mediante un símbolo que contiene un número y una letra. El número denota la cantidad de elementos que poseen una configuración puntual en asociación con su grupo generador y se denomina “multiplicidad” del sitio y se coloca antes de la letra (“Int. Tables Crystallogr.,” 2006). La letra tiene una mayor complejidad que depende del grado de simetría en general y de la traslación de la red en particular y puede ir de la “a” a la “n” (Authier, 2021) comenzando con la letra “a” para la posición que tenga la mayor simetría puntual y va aumentando la letra en orden alfabético en función del decrecimiento de la simetría (Müller, 2006). Cuando se tiene la misma multiplicidad y el mismo número de sitios de simetría se recurre a la simetría de traslación de la red viendo cuántas operaciones de traslación requieren las posiciones equivalentes para generar la posición especial y a las que requieran una mayor cantidad de traslaciones se le asigna la letra más adelante en el orden alfabético (*Emre S. Tasci, 2022*). Un ejemplo de esto último se da en la estructura tipo pirocloro donde existen posiciones 8a y 8b, pero esto será abordado más adelante.

El número de letras de Wyckoff junto con la multiplicidad que se pueden presentar en los grupos espaciales dan un total de 1731 posiciones de Wyckoff.

ESTRUCTURA TIPO PIROCLORO

La estructura de pirocloro ha ganado un amplio uso de aplicaciones, gracias a las interesantes propiedades físicas desde su exploración por Wöhler en 1826 (Warr, 2021). Los materiales tipo pirocloro tienen un extenso uso en electroquímica debido a su alta conductividad iónica incluso a temperaturas más altas con buena mecánica química, y la conductividad se acerca a la de la zirconia estabilizada con itria (YSZ) ampliamente aceptada (Wuensch et al., 2000).

La estructura del pirocloro está estrechamente relacionada con la fluorita y puede considerarse como una fluorita defectuosa ordenada. La estructura tipo pirocloro se caracteriza por tener una celda unitaria cúbica o pseudo-cúbica en la que los cationes se sitúan en los vértices y en los sitios intermedios de las caras y aristas del cubo. Esta estructura se encuentra en algunos compuestos complejos de óxidos metálicos, como los pirocloros de la serie $A_2B_2O_7$ (donde A y B son metales de diferente especie y carga).

Ambas estructuras tienen una celda unitaria cúbica y presentan similitudes en términos de la disposición espacial de los átomos o iones de la red cristalina y algunos materiales inorgánicos pueden adoptar ambas estructuras dependiendo de las condiciones de síntesis, sin embargo, existen diferencias importantes en su geometría. En particular, la estructura tipo pirocloro tiene una mayor complejidad debido a la presencia de átomos adicionales en las posiciones intermedias de las caras y aristas del cubo. Además, los pirocloros suelen presentar una mayor variedad de tamaños y cargas atómicas en comparación con los compuestos que adoptan la estructura tipo fluorita.

Un pirocloro ideal completamente ordenado posee el grupo espacial $Fd\bar{3}m$ con ocho unidades formula en la celda unitaria ($Z = 8$). En simetría cúbica se considera como una superestructura de la estructura de fluorita ideal $Fm\bar{3}m$. El parámetro de celda unitaria del pirocloro es exactamente el doble que el de la estructura de la fluorita, pero con $1/8$ de oxígenos desocupados en el pirocloro con referencia a la estructura de la fluorita (Vanderah et al., 2005).

La buena conductividad iónica en las estructuras tipo pirocloro se debe a la disposición de los átomos A y B en la estructura cristalina, que crea un gradiente de potencial eléctrico que puede ser utilizado para transportar iones a través de la estructura. Esta propiedad hace que los materiales con estructura tipo pirocloro sean útiles para aplicaciones en baterías, catalizadores y dispositivos electroquímicos.

Además, la estructura tipo pirocloro tiene una amplia gama de aplicaciones en la industria nuclear. Debido a su alta estabilidad y capacidad para almacenar iones, los materiales con estructura tipo pirocloro se utilizan en el almacenamiento y el tratamiento de residuos nucleares (Jin, 2021). Así mismo pueden ser utilizados como combustible nuclear, ya que la estructura tetraédrica permite una mayor eficiencia en la captura de neutrones (Hartmann et al., 2011).

La estructura cúbica con la naturaleza iónica del pirocloro es altamente compatible con una variedad de sustitución de cationes A y B en lo que respecta al radio iónico y las condiciones de neutralidad de carga. En general, los cationes A son mono, di o trivalente de tierras raras como el Gd, Dy, Eu, Sm, Ce, La, Pr, Er, Yb, Nd y en el catión B puede encontrarse elementos de transición 3d, 4d y 5d como el Mn, V, Ti, Ru, Mo, W, Ta, Zr, con un estado de oxidación adecuado para satisfacer el equilibrio de carga. De acuerdo en la combinación de los estados de oxidación de los cationes A y B, la estructura tipo pirocloro se clasifica

como (2+, 5+) y (3+, 4+) (Liu et al., 2018). De estos dos, se prefiere el pirocloro (3+, 4+) debido a que presenta una relación de radio más estable (r_A/r_B) y un valor en el parámetro “X” del oxígeno 48f que distribuye de mejor manera las interacciones iónicas (Anantharaman & Dasari, 2021).

La estructura tipo pirocloro presenta dos tipos oxígenos estructurales. El O1 con notación de Wyckoff 8b y el O2 con notación 48f. El oxígeno O1 se localiza en un ambiente rodeado por dos cationes A y dos cationes B, mientras que el oxígeno O2 está rodeado por cuatro cationes A. De tal manera que si se formaran poliedros de coordinación alrededor de estos dos oxígenos estructurales se observarían como lo indica la *Figura 17*.

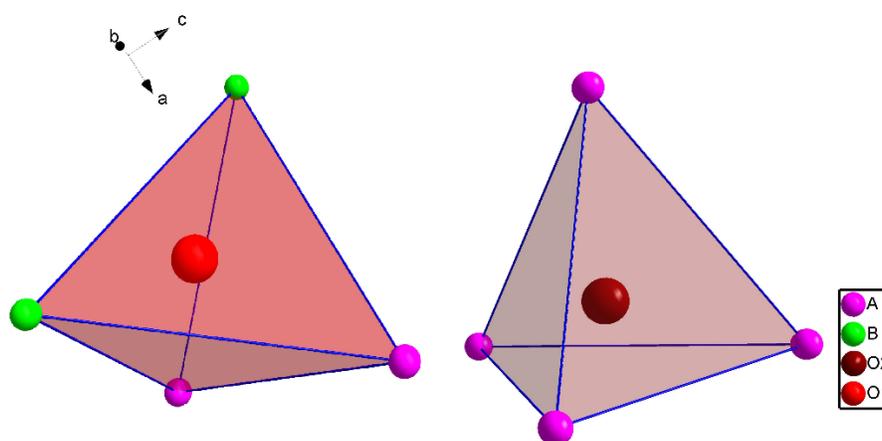


Figura 17. Ambiente de coordinación presente en los oxígenos estructurales de la estructura tipo pirocloro.

De manera estricta existen dos tipos de poliedros de coordinación alrededor de los cationes en la estructura tipo pirocloro. Por un lado, el catión A suele ser el de mayor radio iónico ($\sim 1 \text{ \AA}$) y se localiza en un sitio 16d de acuerdo con la notación de Wyckoff y presenta un número de coordinación 8, por lo que se encuentra ubicado dentro de un cubo distorsionado rodeado de 8 oxígenos, de los cuales, seis son oxígenos O2 (48f) y dos del tipo O1. El catión B que es el más pequeño ($\sim 0.6 \text{ \AA}$) y se sitúa en una posición 16c con un número de coordinación 6, dando lugar a un octaedro ligeramente distorsionado en cuyos vértices se ubican solo oxígenos O2. Los sitios de vacancia de oxígeno en la estructura tipo pirocloro respecto a la estructura fluorita tienen notación de Wyckoff 8a (sitio $\bar{4}3m$) y se encuentra rodeada por cuatro cationes B. Ambas representaciones de los poliedros de coordinación de los cationes se observa en la *Figura 18*.

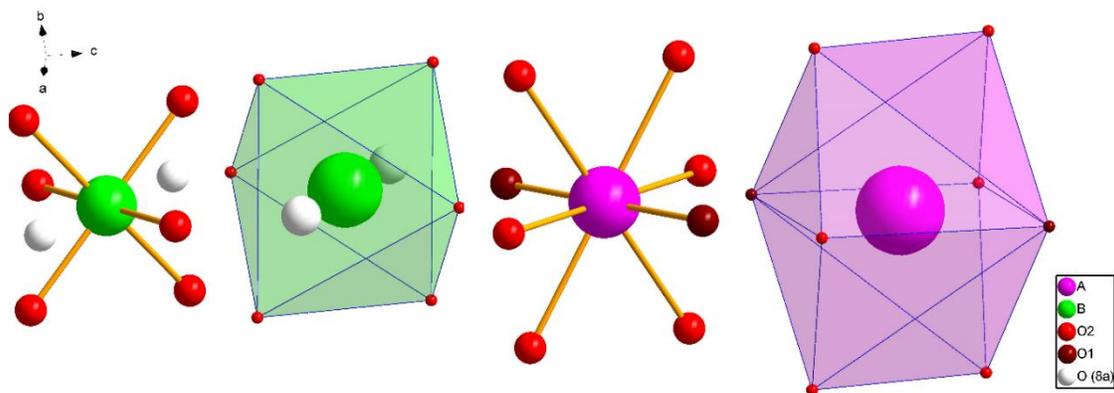


Figura 18. Poliedros de coordinación de los cationes A y B presentes en la estructura tipo pirocloro.

La estructura tipo pirocloro pertenece al grupo espacial 227 o $Fd\bar{3}m$, el cual presenta dos opciones de origen que cumplen con la condición de máxima simetría puntual para el arreglo cristalino. El nombrado “origen 1” que sitúa la vacancia intrínseca de oxígeno con sitio $\bar{4}3m$ en las coordenadas (0,0,0) y el “origen 2” cuyo origen de la celda se encuentra el catión B con sitio de simetría $\bar{3}m$. Las coordenadas de los iones de la celda, incluyendo el parámetro “ x_2 ”, del origen 2 se encuentra desplazados $-1/8$ respecto a las coordenadas del origen 1 (x_1). En la *Tabla 3* se muestran las coordenadas correspondientes para cada uno de los átomos donde V_o indica la vacancia intrínseca de oxígeno presente en la estructura.

Tabla 3. Coordenadas atómicas en los dos arreglos posibles del grupo espacial 227 correspondiente a la estructura tipo pirocloro.

Átomo	Posición de Wyckoff	Sitio de simetría	Origen 1			Origen 2		
			x	y	z	x	y	z
A	16d	$\bar{3}m$	$\frac{5}{8}$	$\frac{5}{8}$	$\frac{5}{8}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
B	16c	$\bar{3}m$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	0	0	0
O1	48f	2. mm	x_1	0	0	x_2	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$
O2	8b	$\bar{4}3m$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{3}{8}$
V_o	8a	$\bar{4}3m$	0	0	0	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$

En ambos casos el único átomo que no tiene una posición fija para el valor de la coordenada x es el O1, donde x toma valores mayores cuando el radio iónico del catión B es grande y por el contrario en los cationes B con radios iónicos pequeños los valores de x son menores

(Subramanian et al., 1983). Así mismo el parámetro posicional x en el oxígeno O1 tiene un efecto en la deformación en el octaedro del catión B. Tomando como referencia el origen 1, para $x = 0.1875$ los octaedros son regulares y para $x > 0$ o $x < 0.1875$, el octaedro se comprime. La distancia entre cationes A – A y B – B es igual y constante en toda la estructura y no depende del parámetro x del O1 (48f).

PIROCLORO $Gd_2Zr_2O_7$

Como ya se mencionó los compuestos con estructura tipo pirocloro pueden ser de tipo (2+, 5+) o tipo (3+, 4+). Muchos de los compuestos reportados en la literatura son del tipo $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$ debido a que los radios de los cationes A^{3+} y B^{4+} son adecuados para formar la estructura tipo pirocloro. El ion A^{3+} puede ser un elemento de tierras raras mientras que el ion B^{4+} puede ser un metal de transición, en especial los elementos del grupo IV. En los pirocloros la relación de radio iónicos, $RR = (r_{A^{3+}}/r_{B^{4+}})$, y el parámetro de oxígeno X establecen la formación y estabilidad del óxido. Cuando $RR = 1.46 - 1.80$ es posible su formación a una atmosfera de presión (Reid et al., 1977).

En el sistema del heptaoxizirconato (IV) de digadolinio, $Gd_2Zr_2O_7$ ((IUPAC), 2005), el radio iónico del Gd^{3+} es de 1.053 Å y el del Zr^{4+} de 0.72 Å (Shannon & IUCr, 1976), dando así una relación de radio iónico de 1.46, es decir, es un óxido estable a condiciones normales de presión, sin embargo, debido al tamaño de los cationes Zr^{4+} y Gd^{3+} se requiere aplicar presión en la síntesis del compuesto por el método convencional del estado sólido para forzar a los iones a tener los números de coordinación de 6 y 8 respectivamente (Teng et al., 2020). En este tipo de síntesis se emplean los óxidos de ZrO_2 y Gd_2O_3 completamente libres de humedad como precursores, se mezclan a proporciones estequiométricas mediante molienda de bolas por 10 h empleando etanol. Posteriormente se compactan a 200 MPa por 5 min. y finalmente se lleva a la mufla a 1500 °C por 40 h con atmósfera de aire y después de ese tiempo se deja enfriar a temperatura ambiente. Otros métodos de síntesis son el hidrotermal mezclando $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ con $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ en agua desionizada con agitación magnética vigorosa ajustando el valor de pH a 10 con una disolución de amoníaco para posteriormente calentar la mezcla a en una autoclave a 200 °C durante 20 h y después se deja enfriar a temperatura ambiente, para finalmente centrifugar el producto y lavar con agua desionizada y alcohol, y dejar secar a 80 °C al aire por 24 h (Gao et al., 2011). Por el método Pechini o química suave, los óxidos precursores se mezclan en agua con adición de ácido nítrico concentrado seguido de amoníaco, ácido cítrico y etilenglicol, con la

consiguiente evaporación entre 250-350 °C hasta obtener una consistencia viscosa y calentar posteriormente a 650-700 °C durante 1-2.5 h. (Sevast'Yanov et al., 2013). Por el método de poliacrilamida, donde se mezcla y disuelve en agua $Gd(NO_3) \cdot 6H_2O$ con $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ y acrilamida, C_3H_5NO y se calienta a baño de agua a 80 °C hasta la formación de un gel blanco. El gel se seca a 80 °C en un horno durante varios días y se obtiene un xerogel. Finalmente el xerogel se calcina por dos horas con rampa de calentamiento entre 800-1000 °C (M. Fu et al., 2022).

Los parámetros de red reportados para la estructura pirocloro de $Gd_2Zr_2O_7$ se muestran en la *Tabla 4*. Y en la

Tabla 5 se muestran las coordenadas atómicas tanto para el origen 1 como para el origen 2 (Villars & Cenzual, 2012).

Tabla 4. Parámetros de red para la estructura tipo pirocloro $Gd_2Zr_2O_7$.

Distancia de red	[Å]	Ángulo de red	[°]
a	10.5280	α	90°
		β	90°
		γ	90°

Tabla 5. Coordenadas para la estructura tipo pirocloro $Gd_2Zr_2O_7$.

Átomo	Posición de Wyckoff	Sitio de simetría	Origen 1			Origen 2		
			x	y	z	x	y	z
Gd³⁺	16d	$\bar{3}m$	$\frac{5}{8}$	$\frac{5}{8}$	$\frac{5}{8}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Zr⁴⁺	16c	$\bar{3}m$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	0	0	0
O1	48f	2. mm	0.2150	0	0	0.3400	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$
O2	8b	$\bar{4}3m$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{3}{8}$

En la *Figura 19* se muestra la celda unitaria tomando como referencia el "Origen 1", así como los poliedros de coordinación ZrO_6 y GdO_8 dentro de la celda unitaria.

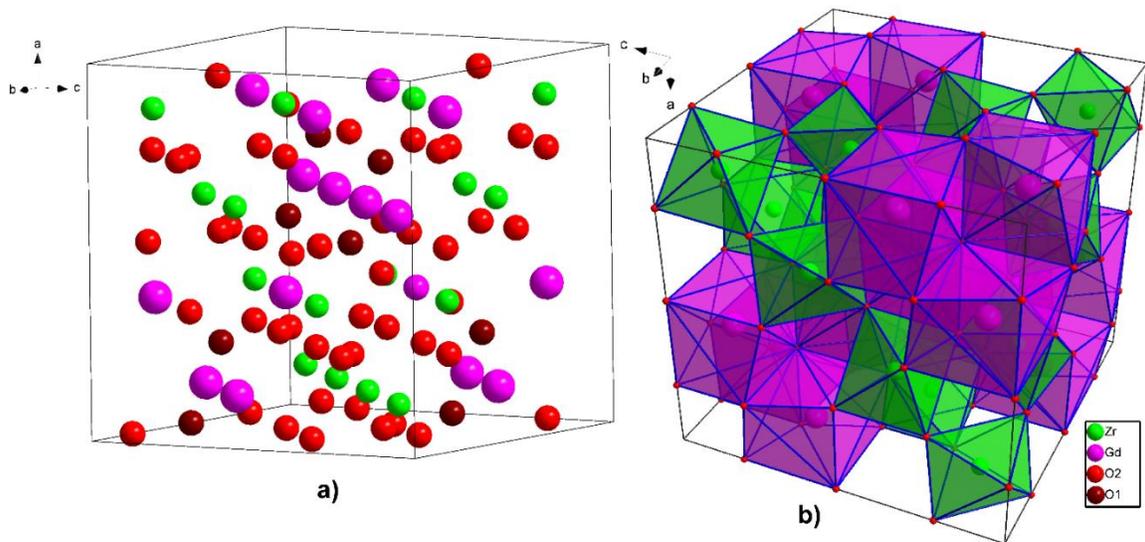


Figura 19. Celda unitaria de una estructura pirocloro $Gd_2Zr_2O_7$. **a)** Posiciones atómicas respecto al origen 1. **b).** Poliedros de coordinación de los cationes Gd^{3+} y Zr^{4+} presentes en la estructura tipo pirocloro.

La posición del parámetro X del O1 no impacta en las distancias entre los cationes, pero sí lo hace en la distorsión del cubo irregular de coordinación del Gd^{3+} . La distancia entre Zr^{4+} - Zr^{4+} es la misma que hay entre Gd^{3+} - Gd^{3+} y tiene un valor de 3.7222 \AA . En la *Figura 20* se muestran los dos poliedros de coordinación catiónicos compartiendo una de las aristas con O2 en los vértices.

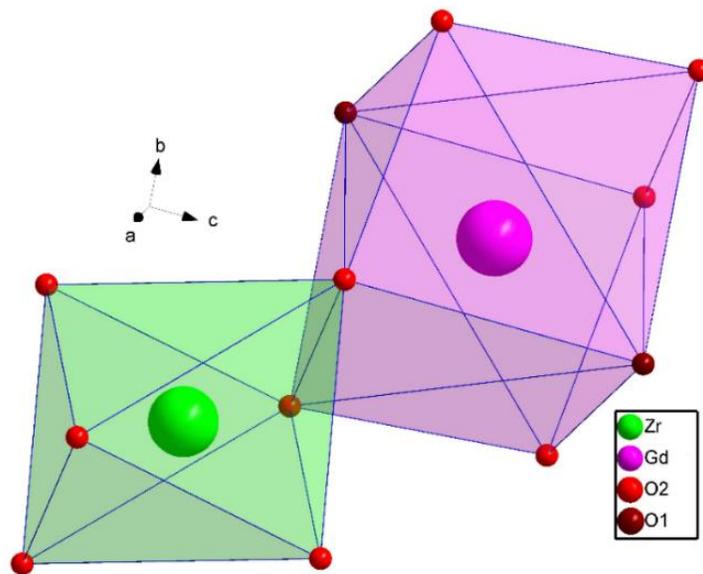


Figura 20. Poliedros de coordinación de los cationes Gd^{3+} y Zr^{4+} en la estructura tipo pirocloro.

DEFECTOS CRISTALINOS

En condiciones reales, todos los compuestos ordenados exhiben desviaciones de una estructura cristalina ideal, y en disoluciones sólidas entre compuestos definidos con diferentes valencias iónicas se originan defectos puntuales para mantener el equilibrio de carga; una disolución sólida es una fase sólida homogénea compuesta por dos o más componentes que pueden ser intercambiados y mezclarse mutuamente en una relación variada donde el solvente es el componente principal o el componente cuya estructura se conserva después de la cristalización. Estas deformaciones son de gran importancia particularmente para la comprensión de las propiedades termodinámicas y cinéticas de los compuestos cristalinos. Tales desviaciones pueden ser defectos que incluyen átomos faltantes llamados vacancias, átomos colocados incorrectamente como los átomos intersticiales y la presencia de los átomos dopantes químicamente ajenos a la red como se muestra en la *Figura 21*. Los defectos puntuales pueden existir como una sola especie o como pequeños grupos formados por varias especies. De esta manera los defectos generan afectaciones en las propiedades mecánicas de la red, efectos en las propiedades de oxidación y/o reducción, ocasionan mecanismos que ayudan o impiden el movimiento de iones a través de la red y alteran la interacción de los electrones con la red (Hojo, 2019). La presencia de dopantes con una configuración electrónica diferente o iones con carga diferente (iones aliovalente) a la de los átomos de la red del material puro, pueden donar electrones a la banda de conducción o generar huecos en la estructura electrónica formando conductores tipo n o tipo p, respectivamente.

La cantidad de defectos formados en la estructura está interrelacionada con la distribución de los mismos. Si se produce una vacancia por el desplazamiento de un átomo de la red, el átomo liberado puede alojarse dentro de la red cristalina como una especie intersticial (*defecto Frenkel*) o puede migrar para formar parte de otra capa cristalina, generando un par de vacancias de iones de signo contrario para mantener una carga total neutra (*defecto Schottky*). Los defectos puntuales en un cristal pueden describirse como estabilizados entrópicamente y, como tales, son defectos de equilibrio. Los defectos de vacancias así como los intersticiales que se presentan en los compuestos cristalinos suelen estar cargados, pero la reacción general es de carga neutra.

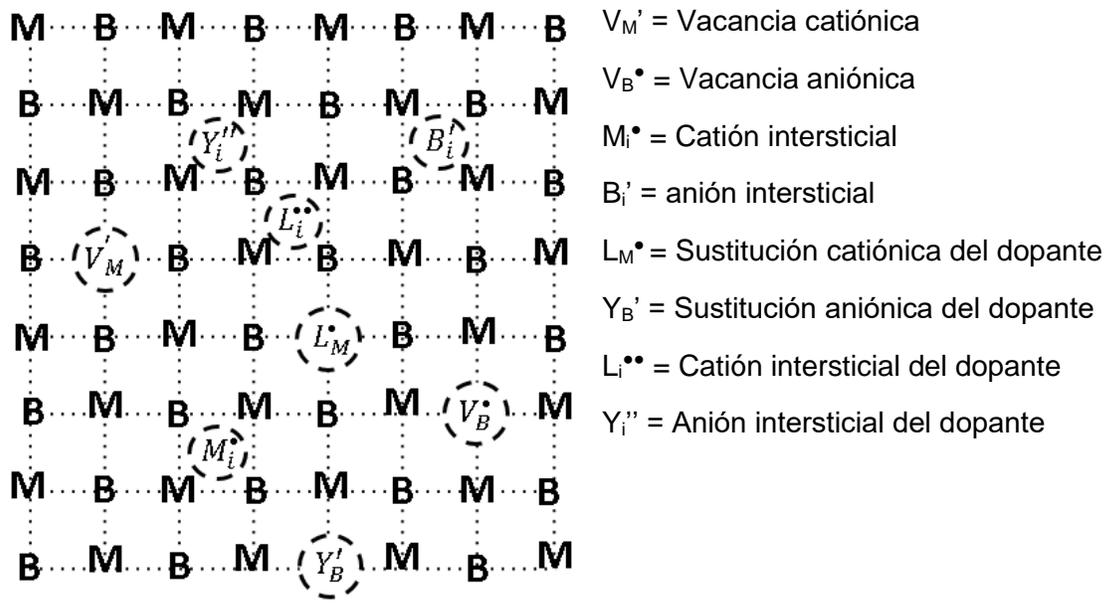


Figura 21. Defectos puntuales en un cristal M^+B^- . Con la presencia de cationes (L^{2+}) y aniones (Y^{2-}) dopantes.

Es habitual que los defectos en los materiales cristalinos iónicos se describan utilizando una notación para señalar la reacción de defectos ente iones y electrones. La notación *Kröger-Vink* se usa ampliamente para simbolizar defectos puntuales como A_a^b . Donde "A" es el símbolo del elemento. "V" es una vacante, "h" es un hueco y "e" un electrón y "a" indica la posición atómica en la red del átomo original donde se encuentra el defecto. El sitio intersticial está representado por "i". El superíndice "b" significa carga efectiva (la carga relativa basada en la carga original del punto de la red). Se denota como positiva (\bullet), negativa ($'$) y neutra (x) (Pieraggi, 2010).

La notación anterior indica que para un cristal con formula M^+B^- las vacancias presentes tanto en M como en B se simbolizan como V_M' y V_B^\bullet . Donde la carga de la vacante en M toma un valor negativo y un valor positivo para la vacante en B. Los sitios intersticiales se representan como M_i^\bullet y B_i' señalando que M^+ y B^- se alojan en sitios i. Dado que la carga real del sitio intersticial es neutra, las cargas efectivas de M^+ y B^- en los sitios intersticiales son más uno y menos uno, respectivamente. El catión dopante, L^{2+} , sustituido por M^+ se indica como L_M^\bullet , y si se trata de un anión dopante, Y^{2-} , sustituido por B^- se representa como Y_B' . L^{2+} e Y^{2-} en los sitios intersticiales se indican como $L_i^{\bullet\bullet}$ y Y_i'' , respectivamente" (Hojo & Inada, 2019).

Para algunos compuestos con diferentes cargas en M y B, los defectos mencionados pueden ser representados a través de las siguientes reacciones (*Tabla 6*) donde el defecto

Schottky se escribe para formarse a partir de cero “null” y el defecto Frenkel para formarse a partir de un átomo neutro.

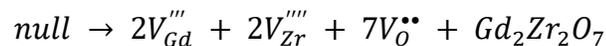
Tabla 6. Reacciones de formación de defectos en estructuras cristalinas.

Compuesto	Equilibrio del defecto Schottky	Equilibrio del defecto Frenkel catiónico	Equilibrio del defecto Frenkel aniónico
M^+B^-	$\text{null} \rightleftharpoons V'_M + V_B^\bullet$	$M_M^x \rightleftharpoons V'_M + M_i^\bullet$	$B_B^x \rightleftharpoons V_B^\bullet + B_i'$
$M^{2+}B_2^-$	$\text{null} \rightleftharpoons V''_M + 2V_B^\bullet$	$M_M^x \rightleftharpoons V''_M + M_i^{\bullet\bullet}$	$B_B^x \rightleftharpoons V_B^\bullet + B_i'$
$M^{2+}B^{2-}$	$\text{null} \rightleftharpoons V''_M + V_B^{\bullet\bullet}$	$M_M^x \rightleftharpoons V''_M + M_i^{\bullet\bullet}$	$B_B^x \rightleftharpoons V_B^{\bullet\bullet} + B_i''$
$M^{4+}B_2^{2-}$	$\text{null} \rightleftharpoons V_M'''' + 2V_B^{\bullet\bullet}$	$M_M^x \rightleftharpoons V_M'''' + M_i^{\bullet\bullet\bullet}$	$B_B^x \rightleftharpoons V_B^{\bullet\bullet} + B_i''$

En las estructuras tipo pirocloro los defectos que se pueden encontrar son vacancias de los oxígenos *8b* y *48f*. La ausencia de oxígenos *8b* deja expuesto a los cationes tipo A entre sí ocasionando una desestabilización de la estructura debido a la repulsión electrostática que se ve estabiliza por la capacidad de formar enlaces A – A. En el caso de las vacancias intrínsecas de oxígeno en la posición *8a* se da una repulsión electrostática entre los cationes tipo B, que se reduce debido a un efecto de apantallamiento generado por la presencia y desplazamiento de los oxígenos *48f*. Así mismo, al efectuar dopajes aliovalentes con cationes de mayor carga a los cationes A o B a sustituir, pero con radio iónico similar, se generan intersticios de oxígeno (Subramanian et al., 1983). La formación de estas vacancias o intersticios son importantes en los mecanismos de difusión iónica dentro de la estructura tipo pirocloro.

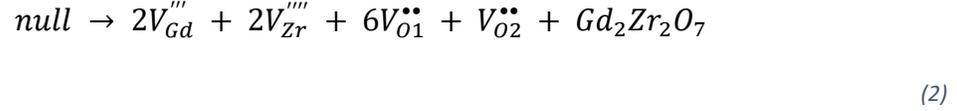
En particular en la estructura $Gd_2Zr_2O_7$ algunos de los tipos de defectos de interés de este proyecto que se pueden formar son:

- Defecto Schottky:



(1)

Debido a que las siete vacancias de oxígeno provienen de aniones con dos posiciones de Wyckoff distintas y en proporciones diferentes, puede reescribirse como:



- Defecto Frenkel de oxígeno O1 (48f) :



- Defecto Frenkel de oxígeno O2 (8b) :



CONDUCTIVIDAD IÓNICA

La conductividad (σ_{total} o σ_i) $\left[\frac{S}{m}\right]$ en los óxidos sólidos está dada por una aportación iónica ($\sigma_{ion,i}$) y otra electrónica ($\sigma_{elec,i}$) del o de los portadores de carga, como se muestra en la ecuación 5 donde "i" hace referencia a las especies iónicas, electrónicas o ambas que aportan a la conductividad total.

$$\sigma_{total} = \sum_i \sigma_i = \sum_i \sigma_{ion,i} + \sum_i \sigma_{elec,i} \quad (5)$$

Sin embargo, en el caso de los materiales cerámicos las conductividades parciales varían en orden de magnitud, por lo que es común que la conductividad total la determine una sola especie móvil. Estas variaciones podrían deberse a diferencias en la concentración de los respectivos portadores de carga, así como a su movilidad (Neitzel-Grieshammer, 2023).

La difusión iónica en sólidos cristalinos se refiere a la capacidad de los iones de moverse a través de una red cristalina en un sólido. La difusión se da por el movimiento impulsado por un gradiente de concentración de un punto a otro dentro de la matriz y se expresa en términos de un coeficiente de difusión, D . La conductividad iónica en sólidos, es en principio, igual a la difusión pero el desplazamiento de iones a través de un material sólido se da al aplicar un campo eléctrico externo (Tilley, 2021). La conductividad iónica depende de varios factores, como la concentración de los portadores de carga $C_{ion,i} \left[\frac{\text{molunidad de partícula}}{m^3} \right]$, su carga $q_{ion,i} [C]$ y su movilidad iónica $\mu_{ion,i} \left[\frac{m^2}{V \cdot s} \right]$ ecuación 6, además de la temperatura, la energía de activación requerida para la migración iónica y la estructura cristalina del sólido (Owen, 1989) lo cual genera las variaciones de magnitud en las conductividades parciales.

$$\sigma_{ion,i} = C_{ion,i} \cdot q_{ion,i} \cdot \mu_{ion,i}$$

(6)

Los materiales con alta conductividad iónica permiten que los iones se muevan libremente y, por lo tanto, tienen una alta capacidad para conducir la corriente eléctrica. Por otro lado, los materiales con baja conductividad iónica presentan una movilidad de los iones limitada y ofrecen una mayor resistencia eléctrica.

Los iones pueden moverse por dos mecanismos principales: la difusión intersticial y la difusión por vacantes.

En la difusión intersticial, los iones se mueven entre los sitios de intersticio en la estructura cristalina del sólido, lo que requiere que los iones cambien de posición con los átomos o iones cercanos en la red. En la difusión por vacantes, los iones se mueven a través de los espacios vacantes en la estructura cristalina, que se crean cuando un átomo o un ion se eliminan de la red.

Además de los dos mecanismos de difusión anteriores se puede presentar una combinación de ambos llamado difusión intersticio-vacancia donde un ion se mueve de un sitio intersticial a una vacancia vecina, o viceversa, un ion se mueve a una posición intersticial dejando una vacancia en la posición inicial de ion (Neitzel-Grieshammer, 2023).

La movilidad iónica es importante en muchos materiales sólidos, como los materiales cerámicos utilizados en dispositivos electrónicos y los materiales para celdas de

combustible de óxido sólido. Comprender y controlar la movilidad iónica es crucial para mejorar las propiedades y la eficiencia de estos materiales.

En este proyecto se investigó la energía de migración iónica y los mecanismos de difusión presentes en la estructura $Gd_2Zr_2O_7$, por lo que se analizará en esta sección la relación entre la energía de migración y la difusión, y esta a su vez con la conductividad eléctrica.

La relación de Nernst-Einstein vincula la movilidad iónica con la difusión mediante el coeficiente de difusión D (ecuación 7).

$$\mu = \frac{qD}{K_B T} \quad (7)$$

Donde μ es la movilidad iónica $\left[\frac{m^2}{V \cdot s}\right]$, q [c] es la carga del ion en cuestión, D es el llamado coeficiente de difusión $\left[\frac{m^2}{s}\right]$, que representa la facilidad con la que el ion se mueve en el medio, K_B es la constante de Boltzmann que tiene un valor de $1,380649 \times 10^{-23} \frac{J}{K}$ y T la temperatura absoluta [K].

A partir de la primera ley de Fick unidimensional, que es el modelo más simple para ejemplificar la difusión, se puede obtener el coeficiente de difusión D , y establece que el flujo de difusión $J_i \left[\frac{mol}{m^2 \cdot s}\right]$ de una sustancia a través de un medio es proporcional al gradiente de concentración de la sustancia $c_i \left[\frac{mol}{m^3}\right]$ en ese medio en la dirección de difusión x [m] (Fick Ziirich, 1995).

$$J_i = -D \frac{dc_i}{dx} \quad (8)$$

Debido al signo negativo los iones se mueven a favor del gradiente, es decir, de la zona de mayor concentración de la especie móvil hacia donde hay menor concentración.

Durante la difusión cada vez que un átomo se mueva tendrá que superar una barrera energética debido a que las especies que se mueven de un lugar a otro tienen que abandonar posiciones de equilibrio más estables para los átomos en el cristal (posiciones que normalmente ocupan). Como ya se dijo anteriormente, modelo más simple de este

proceso viene dado por la difusión unidimensional en la que los átomos en movimiento tienen que superar una única barrera de altura $E_m \left[\frac{J}{mol} \right]$ [eV] como se muestra en la *Figura 22* donde los átomos de color rosado muestran la trayectoria de difusión intersticial que sigue un ion a lo largo de una distancia “a” [m] desde un sitio “1” a un sitio “2”.

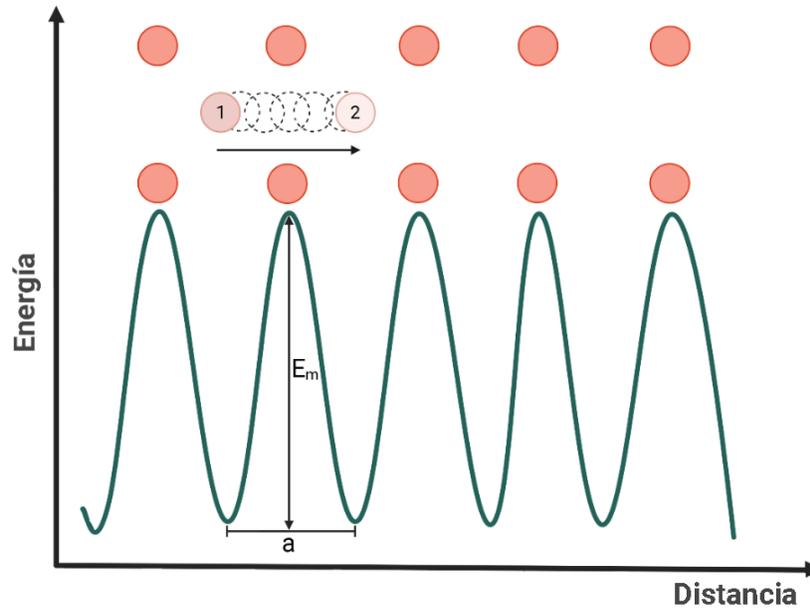


Figura 22. Migración intersticial y perfil energético correspondiente de un ion de un sitio 1 a un sitio 2 en una trayectoria a.

Cuanto mayor es la magnitud de E_m , menos probabilidad hay de que el ion pueda realizar el recorrido exitosamente. La probabilidad en la que un ion pasa de un estado de mínima energía a un sitio de energía similar p , está gobernada por una distribución de tipo Maxwell-Boltzmann. En la *ecuación 9* se presenta la probabilidad de salto en donde E_m es la altura máxima de la barrera energética que el ion debe vencer para poder cambiar de un sitio de equilibrio a otro.

$$p = \exp\left(\frac{-E_m}{k_B T}\right)$$

(9)

Donde K_B es la constante de Boltzmann con un valor de $1,380649 \times 10^{-23} \frac{J}{K}$ o $8.61733262 \times 10^{-5} \frac{eV}{K}$ y T la temperatura absoluta [K].

Así mismo, la frecuencia ν es un término que expresa el número de intento de salto (frecuencia de intentos) con la que los iones tratan de migrar a otro sitio y está relacionada con la cantidad de vibraciones atómicas presentes en el cristal y ronda en el orden de 10^{13} Hz (Tilley, 2021). La ecuación 10 señala la relación entre la frecuencia y la probabilidad de migración obteniendo como resultado el número de saltos exitosos que dará un ion por segundo (Γ) $\left[\frac{\# \text{ de saltos exitosos}}{s} \right]$.

$$\Gamma = \nu \cdot \exp\left(\frac{-E_m}{k_B T}\right) \quad (10)$$

Para relacionar la primera ley de Fick con el número de salto exitoso, se considera que los iones se mueven a través de dos planos adyacentes en un cristal, (1) y (2), separados por la distancia de salto a donde cada plano contiene n_1 y n_2 átomos en difusión por unidad de área respectivamente $\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2} \right]$ (Figura 23).

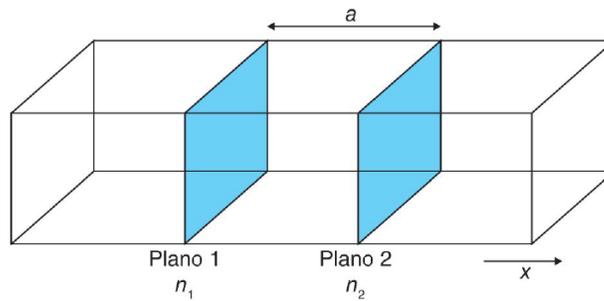


Figura 23. Dos planos adyacentes en un cristal que contiene n_1 y n_2 iones en difusión separados por la distancia de salto a .

Si Γ_{12} es la frecuencia con la que un ion se mueve de los planos (1) a (2), entonces el número de átomos que se mueven en esta dirección por segundo es j_{12} , donde:

$$j_{12} = n_1 \Gamma_{12} \quad (11)$$

De manera similar, el número de iones que se mueven del plano (2) al plano (1) es j_{21} donde:

$$j_{21} = n_2 \Gamma_{21} \quad (12)$$

Si consideramos que los iones se mueven del plano 1 al plano 2 el movimiento neto, el flujo (J), viene dado por:

$$J = j_{12} - j_{21} \quad (13)$$

La igualdad anterior puede expresarse en términos de n_1 , n_2 y el número de saltos exitosos (Γ_{12} y Γ_{21}) de acuerdo a las ecuaciones 11 y 12 por lo que el flujo total puede escribirse de la siguiente forma (ecuación 14):

$$J = n_1\Gamma_{12} - n_2\Gamma_{21} \quad (14)$$

Si se toma en cuenta que no existe una orientación preferente en el transcurso de la migración unidimensional, es decir, el proceso es aleatorio entonces la probabilidad de que la migración vaya de 1 a 2 o de 2 a 1 es la misma. Además el promedio de la mitad de los saltos serán en una dirección y la otra mitad en la dirección opuesta, por lo tanto:

$$\Gamma_{12} = \Gamma_{21} = \frac{1}{2}\Gamma \quad (15)$$

Donde Γ representa la frecuencia de salto general de los átomos en difusión, de tal forma que:

$$J = \frac{1}{2}(n_1 - n_2)\Gamma \quad (16)$$

Al relacionar la concentración de iones móviles en cada plano por unidad de área n_1 y n_2 con su concentración por unidad de volumen c_1 y c_2 , tenemos que $n_1 = ac_1$ y $n_2 = ac_2$, por lo que el flujo total se expresa como se indica en la ecuación 17, con a como la distancia de salto (distancia de una posición de equilibrio a otra de equilibrio).

$$J = \frac{1}{2}a\Gamma(c_1 - c_2) \quad (17)$$

El gradiente de concentración de la primera ley de Fick $\frac{dc_i}{dx}$ viene dado por el cambio de concentración entre los planos (1) y (2) dividido entre la distancia a entre dichos planos, es decir:

$$-\frac{dc_i}{dx} = \frac{(c_1 - c_2)}{a} \quad (18)$$

Donde el signo negativo se introduce a medida que decae la concentración de los iones del plano de referencia 1 al pasar al plano 2, por lo tanto:

$$(c_1 - c_2) = -a \frac{dc_i}{dx} \quad (19)$$

Sustituyendo la ecuación anterior en la Ecuación 17 tenemos que:

$$J = -\frac{1}{2} a^2 \Gamma \frac{dc_i}{dx} \quad (20)$$

Al comparar la Ecuación 20 con la ecuación de la primera ley de Fick (ecuación 8) se deduce que el coeficiente de difusión D está relacionado con la probabilidad de salto exitoso y la distancia entre las posiciones de equilibrio como lo indica la

$$D = \frac{1}{2} a^2 \Gamma \quad (21)$$

Sustituyendo la expresión de la frecuencia de salto Γ , en términos de la altura de la barrera energética E_m (ecuación 10) en la Ecuación 21 obtenemos:

$$D = \frac{1}{2} a^2 v \exp\left(\frac{-E_m}{k_B T}\right) \quad (22)$$

En los cristales reales es necesario tener en cuenta la naturaleza tridimensional del proceso de difusión. Una manera sencilla de hacer esto es agregar un factor geométrico, g , de modo que queda de la siguiente forma:

$$D = g \cdot a^2 \cdot v \cdot \exp\left(\frac{-E_m}{k_B T}\right) \quad (23)$$

En el caso unidimensional, el factor 1/2 es el término geométrico que indica el inverso de la cantidad de rutas en las que puede ocurrir la difusión. En una estructura tridimensional la

difusión puede ocurrir en seis direcciones equivalentes por lo que un valor de 1/6 es apropiado.

Debido a que el factor geométrico (g), la frecuencia de intentos de salto (ν) y la distancia de salto (a) son constantes, se agrupa en una sola constante denominada $D_0 \left[\frac{m^2}{s} \right]$, dando lugar a una expresión del coeficiente de difusión en función de la temperatura (*ecuación 24*).

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_m}{k_B T}\right) \tag{24}$$

Como fue mencionado anteriormente, la conductividad iónica es similar al fenómeno de difusión ya que en ambos casos los iones saltan de un sitio estable a otro también estable separados por una distancia a , por lo que ambos casos pueden ser descritos con ecuaciones similares, pero en la conductividad el desplazamiento de los iones se da al aplicar un campo eléctrico que favorece la dirección del movimiento de dichos iones. El campo eléctrico que en el sistema internacional de unidades se denota con la letra E se escribe como V en este trabajo de acuerdo a (Tilley, 2021) para evitar confusión con otras variables.

La presencia del campo eléctrico determina la dirección de movimiento de los iones de manera preferente de acuerdo a la carga, los iones negativos y positivos se mueven en dirección opuesta, y la orientación del campo además de cambiar el valor de la barrera energética de migración mostrado en la *Figura 22* reduciéndola en una magnitud de $q_i a V / 2$ en una dirección y elevándola la misma cantidad en la otra (*Figura 24*) donde q_i es la carga del ion en C , a es la distancia de salto en m y la intensidad del campo eléctrico V en $\frac{V}{m}$. Dependiendo de la dirección de la movilidad iónica respecto al campo aplicado aparecerán barreras energéticas similares, pero de diferente altura de modo que algunas direcciones de conductividad iónica pueden verse favorecidas (*ecuación 25*).

$$E_a = E_m - \frac{q_i a V}{2} \tag{25}$$

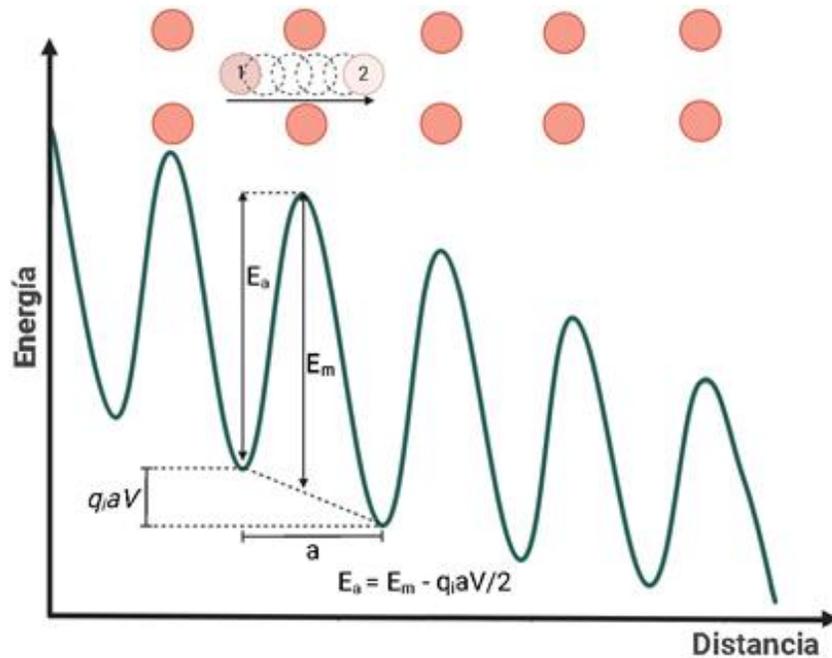


Figura 24. Migración intersticial (iones color rosado) y perfil energético correspondiente durante su recorrido en una trayectoria a en presencia de un campo eléctrico.

Se puede relacionar el coeficiente de difusión con la conductividad iónica y a su vez con la movilidad de los portadores de carga a través de la llamada ecuación de Nernts-Einstein (Richard J. D. Tilley, 2013) (ecuación 26).

$$\sigma_i = c_i \cdot q_i \cdot \mu_i = \frac{q_i^2 c_i D_i}{k_B T} \quad (26)$$

Al sustituir D_i por la ecuación 24 se obtiene a una relación de la conductividad con la temperatura (ecuación 27).

$$\sigma_i = \frac{q_i^2 c_i D_0}{k_B T} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (27)$$

Si se agrupan los términos invariables de la ecuación anterior se obtiene σ_0 y la ecuación se reescribe de la siguiente manera (ecuación 28) donde K_B vale $1,380649 \times 10^{-23} \frac{J}{K}$ o

$8.61733262 \times 10^{-5} \frac{eV}{K}$. Este último valor expresado en electronvoltios (eV) será la unidad de energía empleada en los resultados de este proyecto.

$$\sigma_i = \frac{\sigma_0}{T} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)$$

(28)

En la estructura tipo pirocloro el arreglo de los átomos A, B y O beneficia a la difusión de oxígeno como portador de carga a través de los huecos existentes entre los cationes. La ruta de migración del anión dentro de la estructura cristalina puede seguir una trayectoria de manera lineal o curva y puede verse beneficiada a través del centro de un triángulo imaginario en el que dos vértices son ocupados por cationes A y uno por un catión B. La *Figura 25* muestra este triángulo e ilustra el llamado radio crítico, el cual en el modelo de empaquetamiento de esferas rígidas es el radio de una esfera por la cual pasará el oxígeno sin perturbar los cationes circundantes. El radio crítico suele pasar justo por el llamado “*saddle point*” o “punto de silla”, el cual es el punto del recorrido de la migración en el que la energía es máxima en una dirección y mínima en la dirección perpendicular, es decir, el valor del radio crítico en la estructura tipo pirocloro permite conocer la trayectoria de migración de oxígeno más favorecida entre dos puntos de equilibrio.

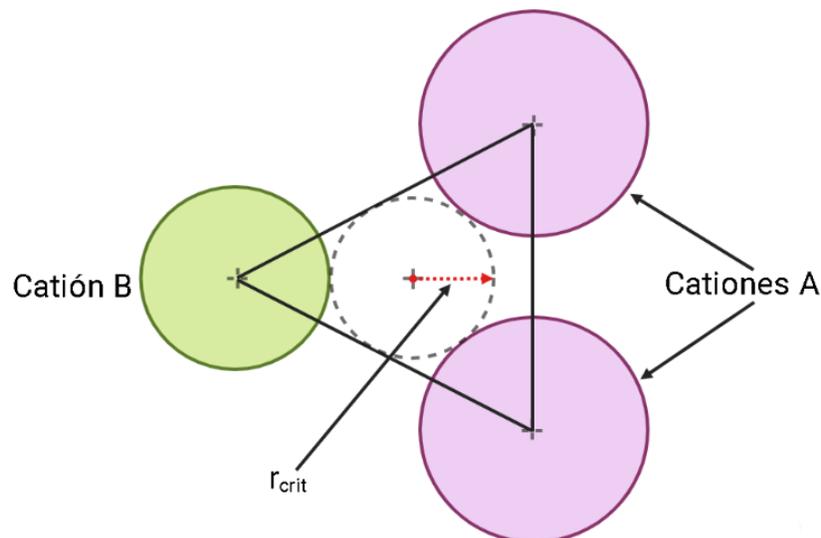


Figura 25. Configuración del punto de silla y radio crítico para una migración aniónica en la estructura tipo pirocloro.

SIMULACIONES ATOMÍSTICAS

Para el rápido desarrollo de materiales se necesitan herramientas de alta precisión que nos permitan hacer predicciones cuantitativas que luego sean validadas de manera experimental. La validación experimental se vuelve más compleja a medida que la escala de observación disminuye, por lo que cada vez más investigaciones se basan en herramientas computacionales, como las abordadas en este trabajo. Dentro de las simulaciones computacionales se encuentran la dinámica molecular y la estática molecular. La dinámica molecular se puede definir como la simulación del movimiento real de los átomos a través de la configuración atómica en el tiempo lo cual permite el estudio directo de tales configuraciones dinámicas y la termodinámica del sistema. Por otro lado, la estática molecular nos proporciona información sobre el tamaño de la red y la estructura cristalina de las fases en diferentes condiciones. En el caso del programa empleado en este proyecto, el software “General Utility Lattice Program (GULP)” reúne lo necesario para la simulación de sólidos con métodos estáticos y dinámicos de la red en un solo paquete.

Todos los materiales tienen propiedades que dependen de su tipo de enlace atómico y su composición, en el caso de los cerámicos presentan enlaces de tipo iónico con átomos dispuestos de manera preferencial para las condiciones termodinámicas dadas. Para obtener el estado fundamental del sistema se tiene que trabajar con el núcleo y los electrones que componen a los átomos lo que ocasiona tener que trabajar con muchos sistemas electrónicos corporales y la mejor manera de describirlo es mediante la introducción de mecánica cuántica. Una descripción general de la mecánica cuántica iría más allá del alcance de este apartado que únicamente se limita a la formulación básica necesaria para comprender las simulaciones moleculares. La múltiple cantidad átomos que conforman la red cristalina de un sólido iónico se rigen por la función de onda. La ecuación que describe la evolución temporal del sistema de núcleos y electrones se conoce como ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (*ecuación 29*):

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = \hat{H}|\Psi(t)\rangle$$

(29)

Donde i es la unidad imaginaria, \hbar es constante de Planck reducida con un valor de $1.054571817 \times 10^{-34} \frac{J}{s}$ o $6.582119569 \times 10^{-16} \frac{eV}{s}$, t es el tiempo [s], Ψ es el estado del sistema

o función de onda y \hat{H} es el hamiltoniano que es la suma de los operadores de energía cinética y potencial. Aunque la ecuación anterior es fácil de escribir y es importante ya que describe los principios de la física fundamental, la química y la ciencia de los materiales su uso para simulaciones predictivas de materiales es casi computacionalmente imposible. Por lo anterior el método de Ehresfest (Ehrenfest, 1911) trata a todos los núcleos del sistema como partículas puntuales clásicas y, por lo tanto, considera un hamiltoniano que ignora el operador de energía cinética de los núcleos. Este hamiltoniano se conoce como hamiltoniano electrónico \hat{H}_e y permite obtener la función de onda electrónica $\Psi_e(t)$ mientras que la *ecuación 29* permite obtener la posición de los núcleos. Aunque el método de Ehresfest es ventajoso el paso del tiempo debe de ser lo suficientemente pequeño para tener en cuenta el movimiento de los electrones por lo que un enfoque alternativo es utilizar la ecuación de Schrodinger independiente del tiempo (*ecuación 30*):

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \tag{30}$$

Donde E es la energía total del sistema. De acuerdo con el modelo clásico de sólidos de Born (Mayer, 1933) la red es una matriz efectivamente infinita de iones esféricos cargados que dentro de un cristal experimentan interacciones con todos los iones presentes en la estructura. La fórmula general de esta interacción se puede describir mediante una función de onda (*ecuación 31*):

$$\Psi(r_1 \dots r_n) = \sum_{i,j=1}^n \Psi_2(r_{ij}) + \sum_{i,j,k=1}^n \Psi_3(r_{ijk}) + \sum_{i,j,k,l=1}^n \Psi_4(r_{ijkl}) \tag{31}$$

Donde $\Psi_2(r_{ij})$ es la interacción entre pares de iones {i, j} en una separación dada r_{ij} , $\Psi_3(r_{ijk})$ la interacción entre el triplete de iones {i, j, k}, etc. Para poder manejar computacionalmente la interacción entre los iones de la red la expansión de la *ecuación 31* se trunca después del primer término debido a que en los materiales altamente iónicos domina la interacción de pares (Harding, 1990). Esta aproximación de potencial de pares asegura la descripción de la interacción iónica a través de una fuerza central expresada en la *ecuación 32* y se utiliza a lo largo de este trabajo.

$$\Psi_a (r_1 \dots r_n) = \sum_{i,j=1}^n \Psi_2(r_{ij}) \quad (32)$$

Donde $\Psi_a (r_1 \dots r_n)$ indica que la aproximación de pares describe la interacción entre los iones totales del sistema. El término $\Psi_2(r_{ij})$ de la ecuación anterior describe la energía potencial entre los iones i y j y puede expresarse como $E (r_{ij})$ ya que no se considera la energía cinética de los iones al separar los movimientos de los electrones y de los núcleos como se mencionó en ecuación de Schödinger independiente del tiempo. La naturaleza cargada de las especies iónicas da lugar a la interacción coulombica por lo que el valor de $E (r_{ij})$ se expresa como:

$$E(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \phi_{ca} \quad (33)$$

Donde ϵ_0 es la permitividad en el espacio vacío con un valor de $8.8541878176 \times 10^{-12} \left[\frac{F}{m} \right]$ o $\left[\frac{C^2}{Nm^2} \right]$, q_i y q_j son las cargas de los iones i y j respectivamente en $[C]$ y r_{ij} es la separación entre los iones $[m]$. En esta expresión al aumentar r resulta una relativa disminución del término $1/r$, lo cual significa que el primer término de la ecuación 33(33 es el componente de largo alcance del potencial, mientras que el segundo término, $\phi_{ca} [J]$ o $[eV]$ describe cualquier interacción remanente de corto alcance. En el caso de dos iones de carga opuesta la contribución de la interacción de corto y largo alcance se puede observar en la imagen de la *Figura 26*. Al sumar la interacción entre los dos iones puede obtenerse la energía de red, E_L ((34).

$$E_L = \sum_{j>i} \sum_i \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \phi_{ca} \right) \quad (34)$$

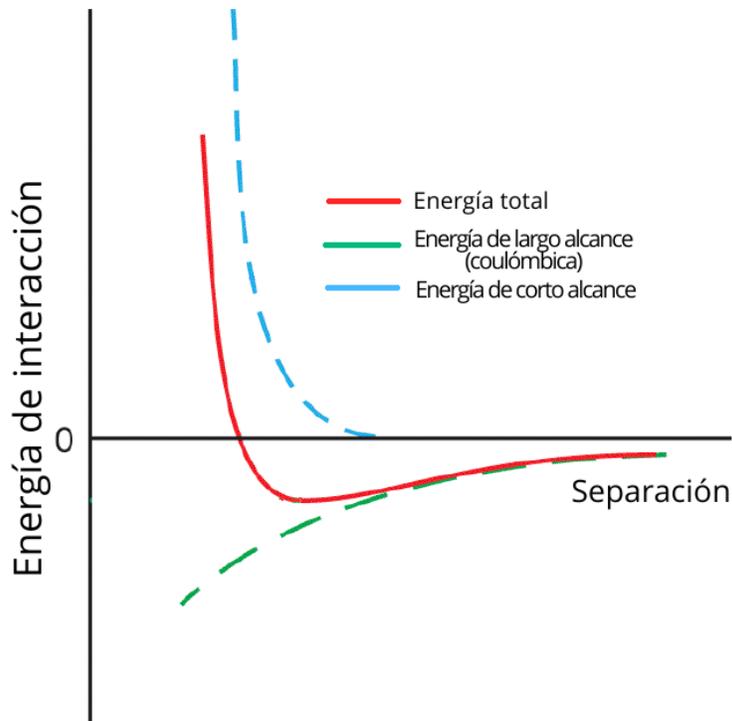


Figura 26. Energía de interacción total entre dos iones con carga opuesta que muestra la descomposición en componentes de largo y corto alcance.

En la *Figura 26* se puede observar que la energía total tiene una contribución mayoritaria por parte de la interacción de Coulomb, sin embargo, dicha contribución decae más lento que $\sim r^{-d}$, donde d es la dimensionalidad del sistema estudiado, es decir, al aumentar las distancia entre iones la interacción electrostática sigue teniendo una contribución importante que se traduce en un mayor tiempo de cálculo computacional al existir demasiadas interacciones de cada par iónico involucrado. Afortunadamente Ewald (Ewald, 1921) desarrolló un método aproximado para calcular este tipo de interacciones en sistemas periódicos que implica dividir el cálculo en un componente en el espacio real y otro en el espacio recíproco. Conceptualmente este enfoque puede verse como una distribución de carga gaussiana centrada alrededor de cada ion evaluado mediante una suma directa (espacio real) y una transformada de Fourier (espacio recíproco). En el espacio real cada carga de la red está rodeada por una distribución gaussiana de amplitud y signos iguales a los de los iones reales, mientras que en el espacio recíproco la distribución gaussiana es de signo inverso a la carga de los iones (*Figura 27*) con la finalidad de compensar la amplitud de la distribución e imponer la condición de neutralidad de carga y momento dipolar total de la red.

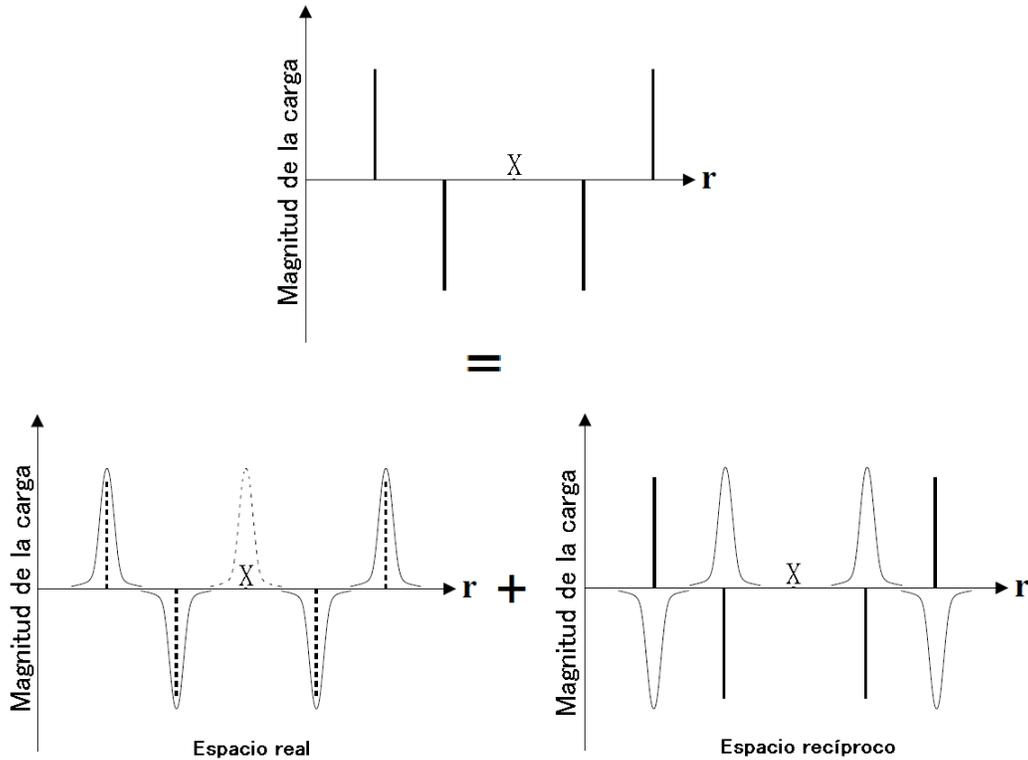


Figura 27. Componentes de una suma de Ewald en un sistema unidimensional de cargas puntuales.

“X” es el punto de referencia de interacción de pares y presenta una distribución gaussiana correspondiente a la contribución de energía propia del ion, mostrada en la *Figura 27* mediante una curva punteada, sin embargo, se considera que esta energía no contribuye en la energía total ya que al ser el punto de referencia no existe una distancia entre este ion y el mismo. Dividir el problema de esta manera tiene como finalidad elegir adecuadamente un parámetro que determine el ancho de cada pico gaussiano y así conseguir una buena convergencia con decrecimiento rápido tanto en el espacio real como en el espacio recíproco y al mismo tiempo la desaparición de las distribuciones gaussianas permitiendo la obtención del valor del potencial total de largo alcance. El parámetro elegido para este fin es el descrito en la (*ecuación 35*).

$$\eta = \left(\frac{N\pi^3}{V^2} \right)$$

(35)

Donde N es un valor adimensional que expresa el número total de cargas y V es el volumen de la celda unitaria [m^3]. Además del parámetro η [$\frac{1}{m^6}$] en la obtención de la

contribución energética del espacio recíproco se incluye el coeficiente $G [m^3]$, el cual es 2π veces el conjunto de vectores de la red recíproca (ecuación 36), y en la aportación del potencial del espacio real de la ecuación 37 aparece el término " $\text{erf}\left(\eta^{\frac{1}{2}}r_{ij}\right)$ ", llamado función complementaria del error y tiene que ver con la rápida convergencia que se logra en la suma de Ewald. La ecuación 38 hace alusión a la energía propia del ion de referencia y es una corrección al potencial neto ya que la suma en el espacio real y recíproco se realiza sobre todos los pares atómicos $\{i, j\}$ incluyendo a los términos propios del ion de referencia y debido a la definición de la contante de Madelung (Izgorodina et al., 2009) no se considera que la distribución de carga en el punto de referencia contribuya al potencial total. La energía total de largo alcance es la suma de las ecuación 36, 37 y 38, dando lugar a la ecuación 39.

$$E^{recip} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_G \frac{4\pi}{V} q_i q_j \exp(iG \cdot r_{ij}) \frac{\exp\left(-\frac{G^2}{4\eta}\right)}{G^2} \quad (36)$$

$$E^{real} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \text{erf}\left(\eta^{\frac{1}{2}}r_{ij}\right) \quad (37)$$

$$E^{prop} = - \sum_{i=1}^N q_i^2 \left(\frac{\eta}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (38)$$

$$\mathbf{E}^{total} = \mathbf{E}^{real} + \mathbf{E}^{recip} + \mathbf{E}^{prop} \quad (39)$$

Mientras que a distancias intermedias y largas la interacción entre iones puede modelarse mediante cargas puntuales estáticas, esta aproximación se rompe al reducir la separación iónica por lo que es importante comprender de dónde se origina la energía ϕ_{ca} presentado en la ecuación 34 y saber cómo se describe ya que es esta contribución la que tiene un mayor efecto sobre la exactitud de las simulaciones realizadas en este trabajo.

La interacción de corto alcance puede ser completamente repulsivas o tener una contribución repulsiva y otra atractiva dependiendo de los iones que interactúan. La interacción repulsiva tiene lugar por la superposición de las nubes electrónicas entre los átomos con separaciones interatómicas muy pequeñas debido en parte al principio de exclusión de Pauli que sugiere que los electrones ocupen orbitales ortogonales aumenta así el potencial (Pauli, 1925). En separaciones ligeramente mayores puede existir una pequeña fuerza de interacción atractiva que se conoce como interacción de Van der Waals – London. Esta atracción se debe a la formación de dipolos instantáneos en los iones que interactúan y mientras los iones sean más polarizables la fuerza de atracción a corto alcance es mayor.

Claramente la interacción de corto alcance es compleja por lo que se utilizan aproximaciones del potencial a través de varias funciones como la de Born – Lande (M. Born & Landé, 1988), Born – Mayer (Max Born & Mayer, 1932), Lennard – Jones (Jones, 1924) o la elegida en este trabajo, llamada potencial de Buckingham de dos cuerpos (Buckingham, 1938) que tiene la siguiente forma (ecuación 40):

$$\phi_{ca}(r_{ij}) = A \cdot \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{6,ij}}{r_{ij}^6} \quad (40)$$

El primer término de la ecuación anterior es el de repulsión y el segundo el de atracción debido al dipolo inducido. $A[eV]$, $\rho_{ij} [\text{Å}]$ y $C_{6,ij} \left[\frac{eV}{\text{Å}^6}\right]$ son parámetros que se ajustan de manera empírica por cuadrados mínimos para reproducir las propiedades experimentales del cristal (Lewis & A Catlow, 1985) disponiendo de interacciones anión – catión y anión – anión en un rango de 0 a 15 Å en este trabajo, despreciando las interacciones catión – catión.

Como puede apreciarse la contribución a la energía del término ϕ_{ca} es de corto alcance porque decae rápidamente con el aumento de r_{ij} y con seguridad se puede imponer un límite de acción de 20 Å más allá del cual no hay actividad de dicho término energético.

Como ya fue mencionado, la aproximación del cálculo del potencial total considera a los iones como esferas rígidas, pero en la realidad este modelo puede quedarse corto debido a la polarizabilidad que pueden tener algunos iones en presencia de un campo eléctrico dando lugar a un momento dipolar cuya magnitud y dirección pueden alterarse dentro del entorno cristalino. Por lo anterior se emplea el modelo de capa, “Shell model”, de Dick –

Overhauser (Dick & Overhauser, 1958) que describe a los iones con un núcleo central con carga X (core) y un cascaron (shell) sin masa pero con carga Y que representa a los electrones más externos. Las dos cargas están balanceadas de manera que el estado de valencia (Z) del ion es la suma de $X + Y$. El centro de la carga y la capa externa de los electrones de valencia se encuentran unidos por un resorte armónico isotrópico de constante k que permite que la capa se mueva con respecto al núcleo formando un dipolo simulando la polarización en respuesta al entorno en el que se encuentran. La *Figura 28* muestra una ilustración de un ion en este modelo en presencia de un campo eléctrico.

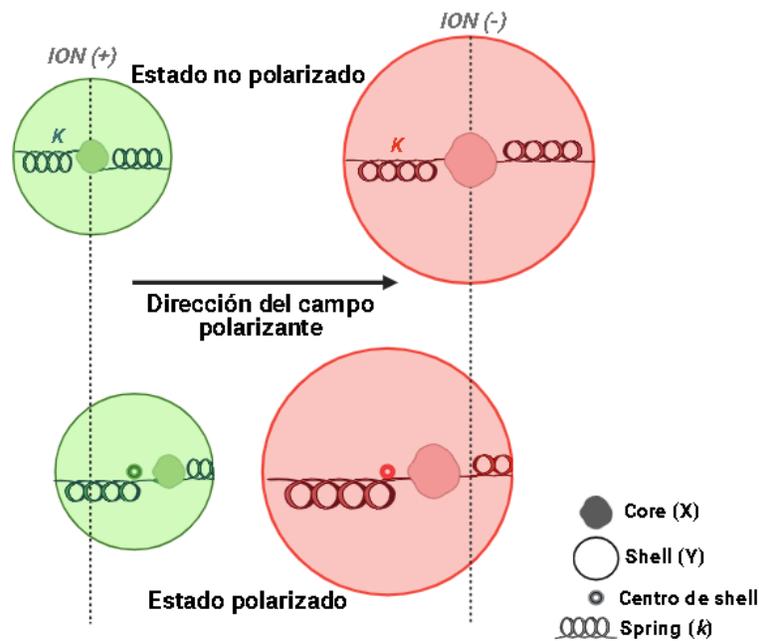


Figura 28. Representación del modelo de capa de Dick Overhauser.

Se observa en la *Figura 28* que en el estado no polarizado el centro de la capa (shell) se encuentra alineado en el mismo sitio que la carga core, mientras que en el estado polarizado existe un desplazamiento de core respecto al centro de shell. Además, la polarización está en la dirección del campo aplicado para el ion positivo y en sentido contrario al campo para el ion negativo. El dipolo neto resultante por par iónico se dirige en sentido opuesto al campo aplicado.

Usando esta descripción, la polarizabilidad de un ion aislado $\alpha \left[\frac{cm^2}{v} \right]$, está dada por la *ecuación 41*:

$$\alpha = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Y^2}{k}$$

(41)

Donde Y es la carga en la capa del ion y k ($\text{eV}/\text{\AA}^2$) la constante armónica del resorte.

La polarizabilidad en presencia de un campo eléctrico $V_f \left[\frac{V}{m} \right]$ da lugar al momento dipolar μ [D](ecuación 42) así como una energía de interacción E^{pol} , indicada a continuación (ecuación 43):

$$\mu = \alpha V_f \tag{42}$$

$$E^{pol} = \frac{1}{2} \alpha V_f^2 \tag{43}$$

En este trabajo el término energético obtenido con la ecuación 43 es importante en el cálculo de energía de defectos puntuales presentes en la red cristalina simulada por el programa GULP.

Por convención del modelo, se especifica que las fuerzas de corto alcance actúan sobre el cascaron (shell) y el potencial de Coulomb actúa sobre el núcleo (core) y también en el cascaron. La complejidad añadida a la simulación atomística mediante el modelo de Dick Overhauser permite simular sistemas con mayor exactitud que mediante el modelo de iones rígidos.

OPTIMIZACIÓN DE LA CELDA

Los potenciales utilizados para efectuar las simulaciones atomísticas se obtienen mediante el ajuste de datos experimentales o mecánico-cuánticos, sin embargo, es extremadamente improbable que los parámetros potenciales sean capaces de reproducir exactamente la estructura cristalina experimental, por lo que antes de realizar cálculos dinámicos o estáticos es esencial permitir que el cristal simulado se relaje a la configuración de menor energía impuesta por los potenciales. Este proceso de relajación es necesario debido a la presencia de perturbaciones en el valor energético al realizar cálculos de energía de la red o de cualquier defecto sin no están relacionados con estos procesos. La obtención de la configuración de energía más baja utilizando los potenciales empíricos da como resultado una celda cristalina con desviaciones en las posiciones atómicas y posiblemente en los

parámetros de red en comparación con la estructura experimental, por lo que es de vital importancia minimizar cualquier discrepancia eligiendo adecuadamente los parámetros del potencial de Buckingham.

Al efectuar el relajamiento de la celda se calculan todas las interacciones iónicas y después cada ion se desplaza una distancia proporcional a la interacción que recibe el ion en la dirección del campo eléctrico neto. La minimización de la energía puede realizarse a volumen constante donde dicho valor de energía está determinado únicamente por el desplazamiento de las coordenadas de los iones considerando la tensión ejercida sobre los iones individuales dejando fijo los parámetros de red. La otra manera de calcular la energía mínima dejando la presión constante, ajustando tanto las posiciones iónicas como los parámetros de la celda unitaria minimizando así las tensiones de la celda, permitiendo una simulación más realista. La minimización a volumen constante lleva menor tiempo de cálculo debido a que hay menos grados de libertad disponibles, por lo que muchos de los primeros cálculos empleaban este método, pero con el paso de los años y el avance tecnológico fue posible efectuar sin inconvenientes los cálculos a presión constante tal como se realizaron en la presente tesis.

Dentro de este esquema el sistema se minimiza iterativamente hasta lograr que la fuerza ejercida para ajustar los iones dentro de la celda se reduzca a cero (*ecuación 44*):

$$F = \frac{\partial U_L}{\partial r} = 0 \tag{44}$$

Donde F es la fuerza ejercida sobre el sistema, U_L la energía de red y r el sistema de coordenadas.

La energía de red formada por N iones con nuevas coordenadas puede expandirse como una serie de Taylor (*ecuación 45*):

$$U(r + \delta r) = U + \delta U = U(r) + \frac{\partial U}{\partial r}(\delta r) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial r^2}(\delta r)^2 + \dots, \tag{45}$$

Debido al comportamiento armónico que presenta el sistema cerca de la configuración de mínima energía, la serie de Taylor se trunca en el primer o segundo orden, donde la primera derivada de la energía de la celda respecto al desplazamiento del ion puede reescribirse

colectivamente como el vector gradiente, g , y la matriz de la segunda derivada (matriz Hessiana) como H . Tanto el vector gradiente como la matriz Hessiana toman en cuenta la deformación en el “bulk”, así como desplazamientos ortogonales a los vectores de búsqueda anteriores de minimización de la energía.

Se espera que el cambio (δU) en un mínimo de energía después de la primera iteración sea cero, es decir:

$$\delta U = \frac{\partial U(r)}{\partial r} \delta r + \frac{1}{2} \delta r \frac{\partial^2 U(r)}{\partial r^2} \delta r = 0$$

(46)

Por lo que:

$$\delta r = -2 \frac{\left(\frac{\partial U(r)}{\partial r}\right)}{\left(\frac{\partial^2 U(r)}{\partial r^2}\right)}$$

(47)

Esto significa que el cambio de las coordenadas iónicas para relajar la celda depende tanto de la primera como de la segunda derivada de la energía de red y la expresión de la *ecuación 47* puede reescribirse como:

$$\delta r = -H^{-1}g$$

(48)

La inversión de la matriz Hessiana es computacionalmente exigente, sin embargo, cerca de un mínimo la energía puede describirse como una aproximación cuadrática por lo que el método de Newton-Raphson puede lograr una convergencia rápida y es como lo efectúa el programa GULP.

Por último y a manera de aclaración g y H tiene la siguiente forma:

$$g = \left(\frac{\partial U}{\partial r}, \frac{\partial U}{\partial \epsilon} \right)$$

(49)

$$H = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial r \partial r} & \frac{\partial^2 U}{\partial r \partial \epsilon} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial \epsilon \partial r} & \frac{\partial^2 U}{\partial \epsilon \partial \epsilon} \end{pmatrix}$$

Donde $\partial\epsilon$ corresponde al cambio en el componente de deformación a granel.

CÁLCULOS DE DEFECTOS

Una vez que la red ideal se ha optimizado alcanzando un punto de mínima energía es posible estudiar a través de simulaciones atomísticas los defectos intrínsecos y extrínsecos que pueden estar presentes en la estructura cristalina y los efectos que estos causan en el entorno local del defecto mismo, ya que los defectos influyen en el rendimiento de las propiedades del material, así como en sus posibles aplicaciones. Hay dos vías de aproximación para realizar la simulación de defectos; el método de supercelda y el método de defectos puntuales o de clúster. Este último es útil para simular defectos aislados (a dilución infinita) mientras que el método de supercelda es apropiado cuando se desea simular varios defectos interactuando en la red, por lo que se puede decir que el método de supercelda es solo la extensión del de defectos puntuales y los cálculos de energía pueden ser explicados mediante los defectos tipo clúster. La energía de defectos se puede definir como la diferencia de energía entre la red que contiene el defecto y la red ideal más el defecto en una separación infinita. Mott – Littleton fueron los pioneros en introducir defectos cargados a la red y concluyeron que era esencial tomar en cuenta la respuesta de la polarización ante la presencia de los defectos, por lo que propusieron un enfoque de dos regiones o zonas alrededor del defecto, como se muestra en la *Figura 29*.

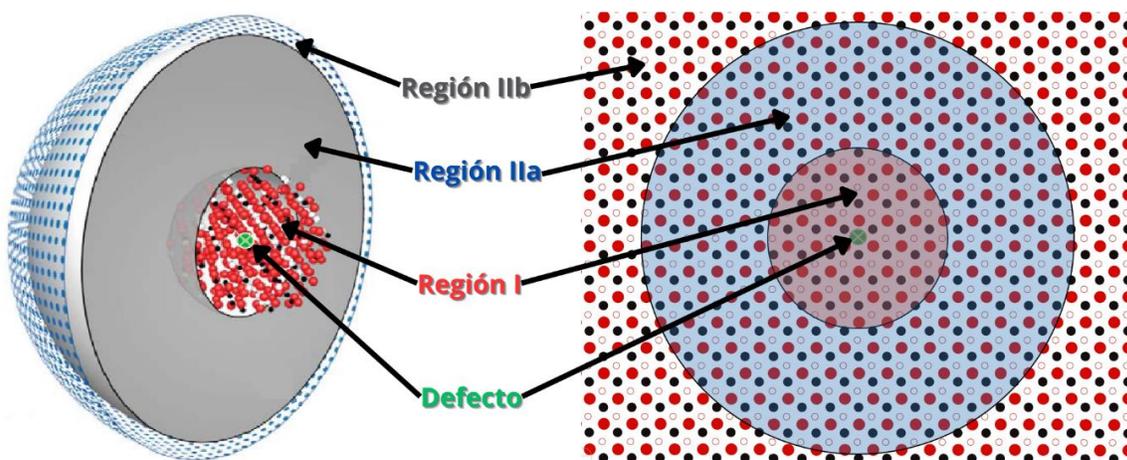


Figura 29. Representación gráfica de las regiones de Mott – Littleton en un defecto cristalino. De lado izquierdo una representación en 3D y de lado derecho una representación 2D.

La región interior que contiene al (los) defecto(s) se denomina Región I o Zona I y se extiende desde el centro del sitio del defecto hasta un radio predeterminado. En esta región las interacciones se calculan de manera explícita mediante minimización de la energía debido a la fuerte perturbación de desplazamiento que el defecto imparte a los iones más cercanos. En el exterior de la Zona I se encuentra la Región II o Zona II donde los iones se encuentran débilmente perturbados por el defecto y se utiliza un método más aproximado para el cálculo de su energía de interacción. La Zona II se subdivide a su vez en dos regiones, la Zona IIa y la Zona IIb, la Región IIa actúa como una capa de amortiguamiento entre la Región I y la Región IIb. En la Zona IIa las interacciones se infieren a partir de la aproximación de Mott – Littleton, pero su interacción con la Región I se calcula también con una suma explícita, lo que significa que la Región IIa debe tener como mínimo el tamaño de la Región I más la distancia empleada en el potencial de corto alcance para poder simular la interacción de los iones entre el borde de la Zona I y la Zona IIa. Las posiciones de los iones de la Región IIb se extienden hasta el infinito y no se alteran en respuesta al defecto. Las dimensiones de las regiones anteriores se pueden especificar por la dimensión de su radio o por el número de iones que contienen. Dentro de la aproximación de Mott – Littleton, la respuesta de los iones en la Región IIa se debe a causa de la polarización del cristal, P . La cual se describe en términos de la distancia, r , a la que se sitúa el defecto de carga, q (ecuación 51).

$$\vec{P} = \frac{q\vec{r}}{4\pi r^3} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) \quad (51)$$

Donde ε es la constante dieléctrica del cristal. Formalmente la polarización calculada se puede dividir en componentes atomísticos y la energía de red del defecto se puede obtener mediante la suma de las contribuciones energéticas de las diferentes regiones y la interacción entre ellas (ecuación 52):

$$E_{Reg}(r, \xi) = E_I(r) + E_{I-II}(r, \xi) + E_{II}(\xi) \quad (52)$$

Donde $E_I(r)$ es la energía debida a la Región I considerando las coordenadas, r , de los iones; $E_{II}(\xi)$ es la energía de la Región II en función del desplazamiento de los iones, ξ ; y $E_{I-II}(r, \xi)$ es la energía de interacción entre la Zona I y la Zona II (sin distinguir IIa de IIb) en función tanto de r como de ξ . Debido a que la Región II se extiende hasta el infinito, no es

posible calcular la suma de la ecuación 52 ya que se requeriría la suma energética de un número infinito de desplazamientos. Sin embargo, si las dimensiones de la región interna son lo suficientemente grandes, podemos considerar que la región externa consiste en un cristal perfecto con desplazamientos pequeños de los iones y comportamiento armónico donde las fuerzas que actúan son ínfimas, de modo que $E_{II}(\xi)$ es una función cuadrática de los desplazamientos que se puede escribirse como:

$$E_{II}(\xi) = \frac{1}{2} \xi H_{II} \xi \quad (53)$$

Donde H_{II} es la matriz Hessiana para la Región II. Si aplicamos la diferencial con respecto a los desplazamientos en la Zona II se obtiene produce la siguiente condición:

$$\left. \frac{\partial E_{I-II}(r, \xi)}{\partial \xi} \right|_{\xi=\xi'} = -H_{II} \xi' \quad (54)$$

Donde ξ' es el desplazamiento en la Región II al equilibrio. Si se sustituye la ecuación 54 en la ecuación 53 y la igualdad resultante se introduce en la ecuación 52 se consigue tener una igualdad de $E_{Reg}(r, \xi)$ eliminado la dependencia de $E_{II}(\xi)$ (ecuación 55):

$$E_{Reg}(r, \xi) = E_I(r) + E_{I-II}(r, \xi) - \frac{1}{2} \left. \frac{\partial E_{I-II}(r, \xi)}{\partial \xi} \right|_{\xi=\xi'} \quad (55)$$

Esta expresión anterior da lugar a una cancelación parcial de algunos términos por lo que la energía del defecto, $E_{defecto}(r, \xi)$, puede reescribirse a través de una diferencia entre la energía de la Regiones I y II perfectas (sin defecto), $E^p(r, \xi)$, y la energía de las regiones con defecto, $E^d(r, \xi)$, en lugar de las contribuciones individuales (ecuación 56):

$$E_{defecto}(r, \xi) = E^d(r, \xi) - E^p(r, \xi) \quad (56)$$

De esta forma el programa GULP calcula la energía de un defecto o defectos asociados importantes para las propiedades del material a estudiar.

INTRODUCCIÓN

JUSTIFICACIÓN DEL PROBLEMA

Los electrolitos sólidos son compuestos cristalinos que posibilitan la conductividad iónica dentro de su estructura, por lo que se emplean en diferentes dispositivos amigables con el medio ambiente como las celdas de combustible de óxidos sólidos, sensores de oxígeno, membranas de separación, entre otros. Una optimización de los electrolitos sólidos beneficia las condiciones de operación de estos dispositivos. La conductividad iónica es una propiedad que indica la facilidad con la que un ion puede moverse dentro de la red cristalina. La presencia de defectos puntuales y asociados puede favorecer la migración iónica por lo que conocer el tipo de defectos favorables en la estructura a través de sus valores de energía de formación brinda información para generar el tipo de dopaje aliovalente que introduzca defectos apropiados que favorezcan la conductividad iónica en las diferentes rutas de migración existentes en una estructura tipo, como el pirocloro de zirconato de gadolinio.

Los cálculos computacionales son una herramienta que permite estudiar las propiedades de transporte de un sistema “in silico”. Por lo que propone que mediante el uso de simulaciones atomísticas se estudie el sistema $Gd_2Zr_2O_7$, sus defectos puntuales, rutas de migración y tipo de dopaje aliovalente favorables para mejorar la migración iónica dentro de la estructura cristalina beneficiando de esta forma la conductividad que puede presentar el zirconato de gadolinio para ser empleado como potencial electrolito sólido.

HIPÓTESIS

El compuesto $Gd_2Zr_2O_7$ presenta una estructura tipo pirocloro en la que existen vacancias intrínsecas de oxígenos por lo que las rutas de migración más favorecidas serán las que se llevan a cabo por estos espacios por lo que la generación de un dopaje aliovalente con cationes de carga mayor a los cationes de la estructura ideal incrementará la cantidad de portadores de carga mejorando la movilidad iónica dentro del compuesto.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- ❖ Determinar de manera computacional las rutas de migración más favorables para el ion oxígeno dentro de la estructura del compuesto $Gd_2Zr_2O_7$ así como el valor de la barrera energética requerida para efectuar la migración y favorecer la migración de esta ruta a través del dopaje aliovalente.

OBJETIVOS PARTICULARES

- ❖ Establecer los potenciales de interacción iónica que permitan modelar la estructura cristalina del pirocloro $Gd_2Zr_2O_7$ de tal forma que se asemeje lo más posible a la estructura reportada experimentalmente en la literatura y obtener la energía de red del óxido.
- ❖ Determinar los radios óptimos de las zonas 1 y 2a que permitan un cálculo adecuado de defectos puntuales en la estructura cristalina empleando el modelo de Mott-Littleton
- ❖ Calcular la energía de los diferentes defectos puntuales de iones que conforman el compuesto, así como la energía de defectos asociados y señalar el defecto asociados más favorables.
- ❖ Plantear diferentes rutas de migración aniónica del O^{2-} y determinar sus energías de migración para identificar las rutas más favorables.
- ❖ Determinar la energía de dopaje aliovalente de los cationes Ce^{4+} , Ta^{5+} y Nb^{5+} (generadores de defectos intersticiales de oxígeno) mediante el método de defecto puntual y de supercelda.

PROCEDIMIENTO

Las simulaciones atomísticas se efectuaron mediante el programa “General Utility Lattice Program”, GULP (Gale & Rohl, 2003), en su versión 5.2 empleando el sistema operativo Ubuntu 21.04 Linux 5.11.0-25-generic en un ordenador con procesador Intel Core i7-10700 con frecuencia de 2.90 GHz a 4.80 GHz con una memoria RAM de 16 GB.

OPTIMIZACIÓN DE LA CELDA DE $Gd_2Zr_2O_7$

Para la optimización de la estructura cristalina tipo pirocloro del compuesto $Gd_2Zr_2O_7$ (zirconato de gadolinio), se comenzó con la búsqueda y comparación de varios parámetros de Buckingham (A, ρ y C) reportados en la literatura hasta encontrar los valores adecuados de dichos parámetros de corto alcance para las interacciones Gd – O, Zr – O y O – O que permitieran reproducir los parámetros de red de la estructura de zirconato de gadolinio lo más cercada a los valores experimentales reportada por (Villars & Cenzual, 2012).

CÁLCULO DE LOS RADIOS DE MOTT-LITTLETON APROPIADOS EN LAS SIMULACIONES

Para determinar los radios óptimos de las regiones I (R1) y IIa (R2) del modelo de Mott-Littleton empleando para poder simular más adelante defectos puntuales en la red cristalina se evaluó un tipo de defecto puntual y se observa el comportamiento de la energía en función del radio de las regiones de Mott – Littleton. En el presente trabajo se escogieron vacancias de Gd, Zr, O1 y O2 para ratificar que los radios de las regiones se desempeñan de manera satisfactoria en más de un sitio cristalográfico. Para obtener el radio óptimo de la Región I se mantuvo fija la Región IIa a un valor considerablemente grande (40 Å) y se fue variando la región I para construir una gráfica de energía de defecto vs radio hasta hallar un comportamiento constante o de variación pequeña. Una vez elegido el valor del radio de la Región I se determina el radio efectivo de la Región IIa de manera similar que el radio interior, manteniendo la Zona I con el valor del radio seleccionado previamente. Se

comenzó a variar el radio de la Zona IIa a un valor dos veces mayor que el de la Región I para impedir errores de cálculo hasta llegar a un comportamiento constante de energía.

ENERGÍA DE FORMACIÓN DE DEFECTOS

Después de la elección de los radios efectivos de las dos regiones del modelo de Mott-Littleton se eligieron coordenadas atómicas en los sitios de las posiciones especiales de todos los iones presentes en la estructura para generar vacancias de estos iones y posiciones de sitios intersticiales y de la vacancia intrínseca para plantear defectos intersticiales de oxígeno.

Con ayuda de los valores de energías de defectos puntuales se obtuvo la energía requerida para la formación de los defectos asociados tipo Schottky y Frenkel de oxígeno mencionados en las ecuaciones 2, 3 y 4, empleando las siguientes ecuaciones:

- **Energía de Defecto Schottky**

$$E_T = 2E_{V_{Gd}''''} + 2E_{V_{Zr}''''} + 6E_{V_{O1}^{\bullet\bullet}} + E_{V_{O2}^{\bullet\bullet}} + E_{Gd_2Zr_2O_7} \quad (57)$$

- **Energía de Defecto Frenkel O1:**

$$E_T = E_{O_i''} + E_{V_{O1}^{\bullet\bullet}} \quad (58)$$

- **Energía de Defecto Frenkel O2:**

$$E_T = E_{O_i''} + E_{V_{O2}^{\bullet\bullet}} \quad (59)$$

Con la finalidad de comparar y remarcar el tipo de defecto predominante en la estructura cristalina se normalizaron las energías de formación de defectos asociados. Dicha normalización se lleva a cabo dividiendo la energía total entre el número de defectos involucrados en cada caso, en el defecto tipo Shottky se divide entre 11 debido a las 2

vacancias de Gd, 2 vacancias de Zr, 6 vacancias de O1 y 1 vacancia de O2 y para los defectos tipo Frenkel de oxígeno se normaliza entre 2 a causa de 1 vacancia y un intersticio, como se muestra en las ecuaciones siguientes:

- **Energía por defecto (Schottky)**

$$E_{defecto} = \frac{1}{11} (2E_{V_{Gd}'''} + 2E_{V_{Zr}'''} + 6E_{V_{O1}''} + E_{V_{O2}''} + E_{Gd_2Zr_2O_7})$$

(60)

- **Energía por defecto (Frenkel de O1):**

$$E_{defecto} = \frac{1}{2} (E_{O_i''} + E_{V_{O1}''})$$

(61)

- **Energía por defecto (Frenkel de O2):**

$$E_{defecto} = \frac{1}{2} (E_{O_i''} + E_{V_{O2}''})$$

(62)

La ecuación 63 permite evaluar la fracción de defectos por número de sitio de red ($f_{defecto}$), parámetro para determinar el tipo de defecto asociado predominante a aquel defecto que tiene la menor energía de formación.

$$f_{defecto} \sim e^{\left(\frac{-E_{defecto}}{K_B T}\right)}$$

(63)

Donde K_B es la constante de Boltzmann con un valor de $8.617333262 \times 10^{-5} \text{ eVK}^{-1}$, $E_{defecto}$ es la energía del defecto y T la temperatura en Kelvin.

CÁLCULO DE LA ENERGÍA EN LAS DIFERENTES RUTAS DE MIGRACIÓN DE OXÍGENO

El tipo de defectos predominantes en la red ayudo a plantear las diferentes migraciones iónicas que se efectúan dentro de la red cristalina. Se eligió la posición inicial y final de cada ruta seleccionada. En la *Figura 30* se presenta de manera general un esquema de la migración iónica para la determinación de los perfiles de migración. Las circunferencias indican los sitios de inicio y fin del recorrido, se trata de vacancias o intersticios que generan la totalidad de rutas de migración presentadas en los resultados, y los círculos de color rojos muestran la posición del ion durante su recorrido en el proceso de migración.

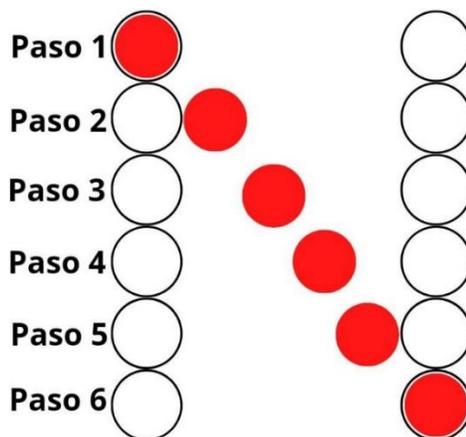


Figura 30. Esquema de migración iónica.

DOPAJE ALIOVALENTE

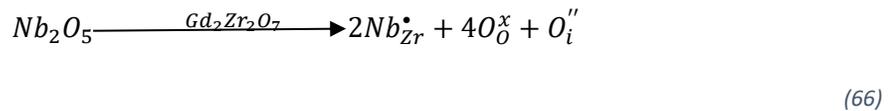
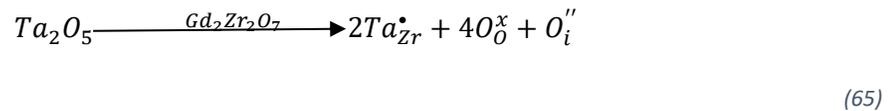
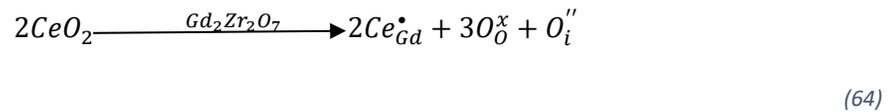
Por último, se llevó a cabo el cálculo de la energía de dopaje aliovalente con cationes que presentan números de coordinación 8 para sustituir al Gd^{3+} y de 6 en el caso de la sustitución de Zr^{4+} y un radio iónico $\pm 15\%$ respecto a los cationes que conforman al zirconato de gadolinio. En el caso del Gd^{3+} el radio iónico es de 1.053 \AA y el catión elegido para la sustitución fue el Ce^{4+} con un radio iónico de 0.970 \AA y para el Zr^{4+} que presenta un radio iónico de 0.720 \AA se escogió efectuar la sustitución con los cationes Ta^{5+} y Nb^{5+} con la finalidad de favorecer la presencia de oxígeno intersticiales para compensar el balance de cargas por un lado así como el incremento de portadores de cargas. Tanto el Ta^{5+} y Nb^{5+} cuentan con un radio iónico de 0.640 \AA . En los tres casos la carga de los dopantes es mayor

a la que tienen los cationes de la estructura pirocloro, por lo que se genera la formación de intersticios de oxígeno como se muestra en las *ecuaciones 64, 65 y 66*.

Primero se efectuó la optimización de los parámetros de red de las celdas de los óxidos correspondientes de las especies dopantes eligiendo los parámetros de Buckingham que permitan una mejor simulación de los parámetros de red reportada experimentalmente para cada compuesto, conservando los potenciales de interacción O – O empleados en la simulación del zirconato de gadolinio.

Se propuso realizar dos métodos de estudio de dopaje, el de Mott-Littleton o de defecto puntual y el método de supercelda.

En el método de defecto puntual se planteó la sustitución catiónica del Gd^{3+} empleando CeO_2 y del Zr^{4+} mediante el uso de Ta_2O_5 o Nb_2O_5 generando de esta forma los defectos intersticiales de oxígeno, O_i'' , las ecuaciones presentadas a continuación ilustran los procesos de formación de defectos.



De modo similar a que en el cálculo de la energía de formación de defectos asociados se normalizó la energía del proceso entre el número total de defectos puntuales; mediante las ecuaciones:

• **Energía de dopaje con CeO_2 (Defecto puntual)**

$$E_{dopaje} = \frac{1}{3} (2E_{Ce_{Gd}^{\bullet}} + E_{O_i''} - 2E_{CeO_2}) \quad (67)$$

- **Energía de dopaje con Ta₂O₅ (Defecto puntual)**

$$E_{dopaje} = \frac{1}{3}(2E_{Ta\dot{z}_r} + E_{O_i''} - E_{Ta_2O_5})$$

(68)

- **Energía de dopaje con Nb₂O₅ (Defecto puntual)**

$$E_{dopaje} = \frac{1}{3}(2E_{Nb\dot{z}_r} + E_{O_i''} - E_{Nb_2O_5})$$

(69)

Se dividió entre tres a pesar de la existencia del término $3O_{\dot{o}}$ o $4O_{\dot{o}}$ (según la sustitución efectuada), el cual indica la sustitución de oxígeno en posiciones de oxígeno, es decir, aporte energético es nulo.

Por otro lado, en el método de supercelda se simuló la red cristalina mediante una celda primitiva con grupo espacial #1 y se indican todas las posiciones de los iones en la supercelda. Se eligieron las posiciones atómicas de Gd y Zr a sustituir, así como el sitio para añadir el defecto intersticial de oxígeno. Las coordenadas atómicas de los Zr a sustituir deben ser las mismas tanto al dopar con Ta como con Nb, así mismo la posición del defecto intersticial elegido es el mismo en todos los casos.

Se calculó la energía de cada una de las redes simuladas con los defectos sustitucionales y de la red ideal (sin defectos), la diferencia entre ellas nos proporciona la energía de sustitución como indica la *ecuación 70*.

$$E_{sustitución} = E_{red\ con\ defectos} - E_{red\ ideal}$$

(70)

La energía de sustitución nos indica el gasto energético requerido para incorporar los iones aliovalentes a la estructura cristalina. Para conocer la energía de dopaje se tomó en cuenta la ruptura del óxido dopante en cuestión como muestran las ecuaciones siguientes.

- **Energía de dopaje con CeO₂ (Supercelda)**

$$E_{dopaje} = E_{Sustitución} - 2E_{CeO_2}$$

(71)

- **Energía de dopaje con Ta₂O₅ (Supercelda)**

$$E_{dopaje} = E_{Sustitución} - E_{Ta_2O_5}$$

(72)

- **Energía de dopaje con Nb₂O₅ (Supercelda)**

$$E_{dopaje} = E_{Sustitución} - E_{Nb_2O_5}$$

(73)

En todas las ecuaciones mostradas se toma en cuenta la estequiometría requerida para tener un balance de masa y de carga de las especies involucradas en el dopaje y que permiten la introducción del defecto intersticial de oxígeno en la red.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

OPTIMIZACIÓN DE CELDA DE $Gd_2Zr_2O_7$

Se efectuó la optimización de la celda unitaria del zirconato de gadolinio. Como se indicó los datos reportados señalan que la estructura tipo pirocloro posee el grupo espacial 227 ($Fd\bar{3}m$) teniendo ocho unidades fórmula por celda unitaria ($Z = 8$). Se tomó como origen el sitio de simetría $4\bar{3}m$, ya que de esta forma la vacancia intrínseca de O (8a) se sitúa en dicho origen, además de ser el sitio de mayor simetría respecto al grupo espacial centro simétrico $\bar{3}m$. Las posiciones de los demás átomos son las siguientes (Tabla 7) (Villars & Cenzual, 2012):

Tabla 7. Posiciones atómicas en el compuesto $Gd_2Zr_2O_7$ (Villars & Cenzual, 2012).

Átomo	Posición de Wyckoff	Sitio	x	y	z
Gd	16d	$\bar{3}m$	$\frac{5}{8}$	$\frac{5}{8}$	$\frac{5}{8}$
Zr	16c	$\bar{3}m$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$
O1	48f	2.mm	0.2051	0	0
O2	8b	$4\bar{3}m$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$

La simulación computacional utilizada se basa en la minimización de energía. La cual se compone de dos términos: energía coulombica de largo alcance y la aportación energética de corto alcance, que utilizan potenciales parametrizados de Buckingham (A, ρ y C) presentes en la ecuación(40 de la página 40.

Los parámetros de Buckingham que dieron mejores resultados fueron los reportados por (Minervini et al., 1999), (Lewis & A Catlow, 1985) y (Schröder et al., 1992) para para los pares $Gd^{3+}-O^{2-}$, $Zr^{3+}-O^{2-}$ y $O^{2-}-O^{2-}$ respectivamente, debido a la reproducción más afín de

los parámetros de red de la estructura tipo pirocloro del $Gd_2Zr_2O_7$ reportado en la literatura (Villars & Cenzual, 2012). En la *Tabla 8* se muestran los potenciales de Buckingham empleados para modelar la estructura $Gd_2Zr_2O_7$. Podemos observar que para los cationes Zr^{4+} y Gd^{3+} no se presentan valores de Shell (Y) debido a su alto estado de oxidación por lo que se consideran iones duros, por lo que su carga se encuentra esencialmente en el núcleo, “core”.

Tabla 8. Parámetros de potenciales de corto alcance elegidos para el compuesto $Gd_2Zr_2O_7$

Interacción	A (eV)	ρ (Å)	C (eVÅ⁶)	Y(e)	K(eVÅ⁻²)
$Gd^{3+} - O^{2-}$	1885.75	0.3399	20.34	0	0
$Zr^{4+} - O^{2-}$	1453.8	0.35	0	0	0
$O^{2-} - O^{2-}$	22764.3	0.149	27.879	-2.240	74.92

Como consecuencia del empleo de los parámetros de Buckingham mencionados, los parámetros de red y las coordenadas atómicas de la celda unitaria presentaron las modificaciones observadas en la *Tabla 9*.

Tabla 9. Comparación de las posiciones atómicas y los parámetros de red reportados por (Villars & Cenzual, 2012) y los optimizados mediante los parámetros de Buckingham seleccionados en el compuesto $Gd_2Zr_2O_7$.

Parámetro		Valor Reportado	Valor Optimizado	Diferencia	%
a [Å]		10.528	10.5782	0.052	0.48
V [Å³]		1166.9107	1183.6837	16.773	1.44
O1	Core	0.2051	0.2053	0.0002	0.08
	Shell	0.2051	0.2035	0.0016	0.77

Al efectuar la optimización de la celda unitaria, el programa conserva las operaciones de simetría en los grupos puntuales de las posiciones cristalinas y para lograrlo se apoya de las posiciones fijas y móviles de los átomos dentro de la celda unitaria del compuesto. En

el caso del zirconato de gadolinio solo se presenta una posición móvil en la coordenada $x = 0.2051 \text{ \AA}$ por lo que éste es el único cambio fraccionario efectuado. El cambio anterior repercutió en la distancia de enlace entre Zr – O pasando de 2.0884 \AA a 2.0440 \AA y en la distancia de enlace más larga presente para Gd – O pasando de 2.5102 \AA a 2.5801 \AA , mientras que la distancia de 2.2794 \AA Gd – O se mantuvo igual. El porcentaje reportado en la *Tabla 9* se tomó respecto al valor inicial de los parámetros del compuesto y tiene signo positivo indicando que los valores obtenidos en la celda optimizada están por arriba de los de la celda reportada experimentalmente, sin embargo, las celda reportada y la optimizada presentaron entre sí una gran semejanza en las posiciones atómicas y los parámetros de la red cristalina por lo que los resultados obtenidos mediante los cálculos efectuados en las simulaciones de este trabajo son considerados lo más cercano con la observación experimental.

Al ocurrir la ligera modificación de la posición atómica del O1 los ángulos de los poliedros de coordinación del Zr y Gd se ven modificados. Para un análisis detallado se nombró a los ángulos del octaedro de coordinación del zirconio (ZrO_6) mostrados en la *Figura 31 a)* con la notación δ , ζ y η y a los observados en la *Figura 30 b)* para el cubo irregular (Catherine, 2003) (GdO_8) como θ , φ y ω . En la *Tabla 10* se muestran las variaciones mínimas que estos ángulos presentaron, lo cual confirma una vez más el acierto en la elección de los potenciales de Buckingham y la importancia de estos en la simulación.

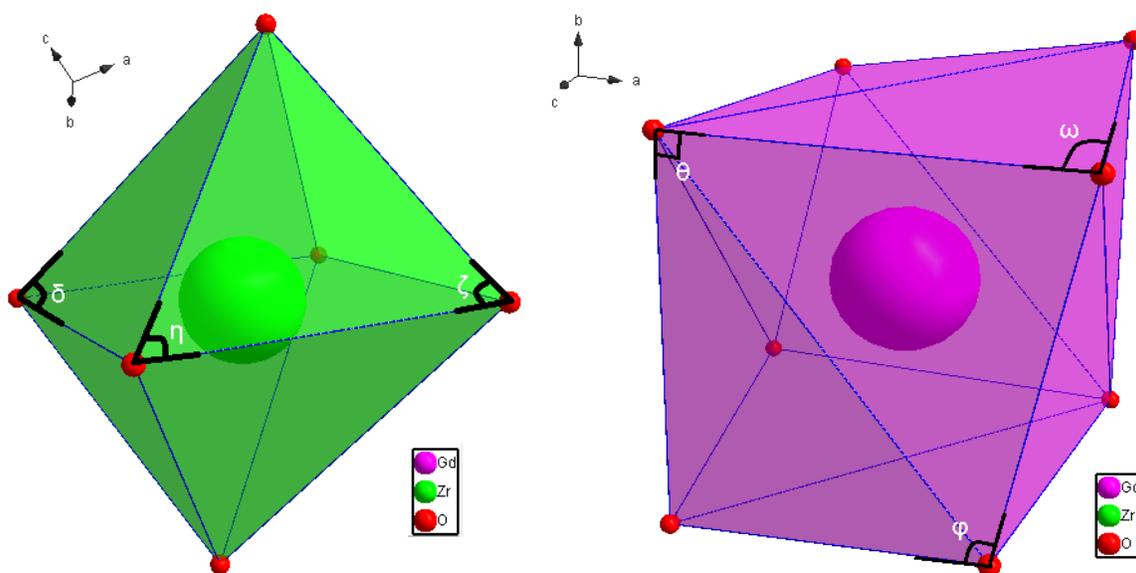


Figura 31 a). Ángulos presentes en el poliedro de coordinación del Zr. **b).** Ángulos presentes en el poliedro de coordinación del Gd

Tabla 10. Comparación de los ángulos de los poliedros de coordinación presentes en la estructura de $Gd_2Zr_2O_7$ reportada y la estructura optimizada.

Ángulo [°]		Valor Reportado	Valor Optimizado	Diferencia	%
ZrO₆	δ	60	60	0	0
	ζ	68.424	68.507	-0.083	0.121
	η	55.788	55.788	0	0
GdO₈	θ	90	90	0	0
	φ	107.886	107.831	0.055	0.051
	ω	79.975	80.012	-0.042	0.053

Así mismo al efectuar la optimización del compuesto se logró obtener la energía de red cristalina por celda unitaria, pero es mejor reportarla por fórmula mínima ya que este valor es importante en el cálculo de formación de defectos y dopaje. El programa arrojó la energía en términos de la celda primitiva y no primitiva. Ésta última considera la multiplicidad de las posiciones de Wyckoff de los iones por lo que fue necesario dividir entre ocho y así conseguir el valor de la energía de red por fórmula mínima que se muestra en la *Tabla 11*. Solo por mencionar, la celda primitiva es un cuarto de la celda unitaria, es decir, dividir entre dos la energía de la celda primitiva nos arroja la energía de red por fórmula mínima. El signo negativo en el valor de la energía de la red cristalina nos indica que la formación de la estructura es factible y estable.

Tabla 11. Energía de red cristalina por fórmula mínima del compuesto $Gd_2Zr_2O_7$ obtenida por simulación en GULP.

Fórmula mínima	Energía de red por fórmula mínima	
Gd₂Zr₂O₇	[eV]	-356.0131
	[kJ/mol]	-3.4350 x 10 ⁴

CÁLCULO DE LOS RADIOS DE MOTT-LITTLETON APROPIADOS EN LAS SIMULACIONES

Para poder determinar la energía requerida en la formación de los tipos de defectos cristalinos fue imprescindible establecer los radios óptimos de las regiones esféricas 1 y 2a ilustrados en el modelo de Mott-Littleton en la *Figura 29* de la página 45. Para asignar el radio de estas dos regiones, se efectuó el cálculo de la formación de vacancias de cada uno de los átomos distinguibles que componen la estructura del compuesto en estudio (Gd, Zr, O1 y O2). Las posiciones atómicas seleccionadas para los cálculos fueron las posiciones fijas mostradas en la *Tabla 7* considerando el cambio de la posición móvil del O1 en la coordenada x (ver *Tabla 9*). Por lo anterior el primer paso fue fijar el radio de la región 2a (R2) a 40 Å (debido a que es una región considerada grande para este fin) y se fue variando el radio de la región 1 (R1) para cada uno de los cuatro átomos no equivalentes.

En el caso del O1 en la *Tabla 12* se muestra el número de iones, el valor de energía y el tiempo de cálculo en dependencia del radio de la región 1. El número de cifras significativas consideradas en los valores de energía son los proporcionados por el programa con la finalidad de poder comparar las variaciones en las mismas y poder elegir el radio adecuado.

Tabla 12. Número de iones, energía y tiempo de cálculo en función del radio de la región 1 en la vacancia de O1 con la región 2a de 40 Å.

Radio de la región 1 [Å]	Número de iones (R1)	Energía [eV]	Tiempo de cálculo [s]
3	14	19.9631	13.57
4	30	19.7299	21.32
5	68	19.8108	10.56
6	118	19.1621	15.89
7	198	19.1054	22.41
8	290	18.9850	32.09
9	420	18.8690	46.38
10	570	18.8153	60.40
11	774	18.7373	84.40
12	1004	18.7060	110.88
13	1282	18.6858	158.91
14	1582	18.6472	188.93
15	1922	18.6230	241.30
16	2360	18.5918	315.24
17	2820	18.5689	362.45
18	3332	18.5493	464.37
19	3924	18.5212	624.41
20	4622	18.4971	808.94
21	5324	18.4687	1037.28
22	6088	18.4401	1303.11
23	7018	18.4062	1703.99

La *Figura 33* nos muestra de forma gráfica las variaciones de energía respecto al radio R1 y en la *Figura 32* se observa las variaciones del tiempo respecto al radio de la región 1.

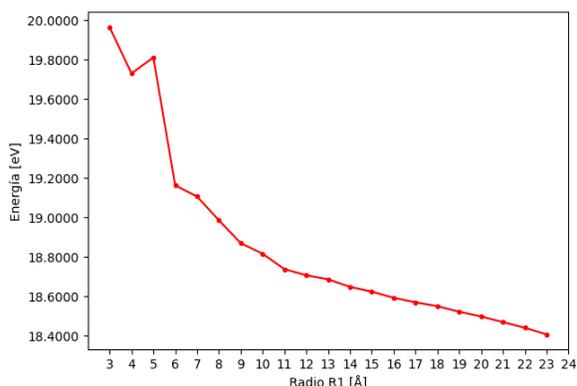


Figura 32. Energía de vacancia de O1 respecto al cambio del radio de la región 1.

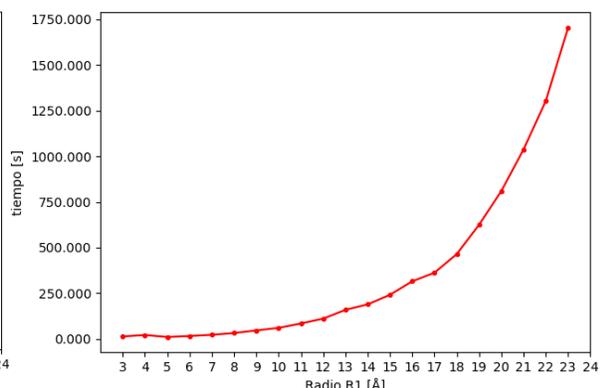


Figura 33. Tiempo de cálculo requerido para generar una vacancia de O1 respecto al cambio del radio de la región 1.

De manera similar podemos observar en la *Tabla 13, 14 y 15* el efecto que ejerce el radio de la región 1 en la vacancia de O2, Gd y Zr respectivamente en el número de iones, el valor de energía y el tiempo de cálculo. La *Figura 33, 35 y 37* exponen de modo gráfico las variaciones de energía en función del radio de la región 1 para las vacancias de O2, Gd y Zr respectivamente y en la *Figura 34, 36 y 38* observamos las el comportamiento del tiempo de cálculo del defecto seleccionado en función de R1.

Tabla 13. Número de iones, energía y tiempo de cálculo en función del radio de la región 1 en la vacancia de O2 con la región 2a de 40 Å.

Radio de la región 1 [Å]	Número de iones (R1)	Energía [eV]	Tiempo de cálculo [s]
5	64	21.0032	4.088
6	136	20.2270	5.979
7	200	20.1734	6.769
8	284	20.1939	15.229
9	416	20.0785	21.604
10	560	20.0925	27.803
11	800	20.0216	39.452
12	1068	20.0063	51.526
13	1236	19.9905	60.905
14	1580	19.9573	77.215
15	1868	19.9560	90.079
16	2392	19.9387	116.201
17	2824	19.9204	146.021
18	3352	19.8977	162.503
19	3896	19.8747	203.284
20	4592	19.8602	218.273
21	5332	19.8331	258.211
22	6112	19.8120	307.609

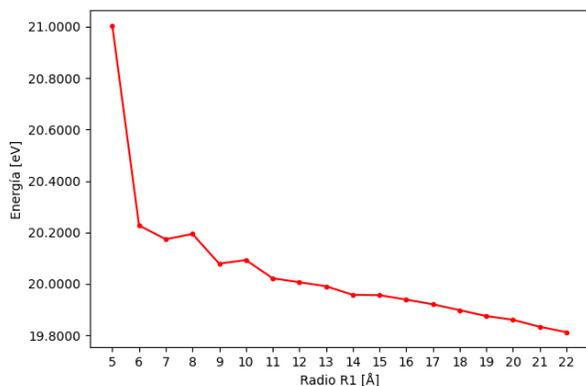


Figura 34. Energía de vacancia de O2 respecto al cambio del radio de la región 1.

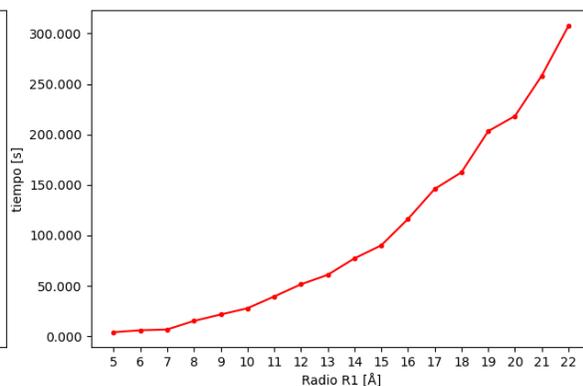


Figura 35. Tiempo de cálculo requerido para generar una vacancia de O2 respecto al cambio del radio de la región 1.

Tabla 14. Número de iones, energía y tiempo de cálculo en función del radio de la región 1 en la vacancia de Gd con la región 2a de 40 Å.

Radio de la región 1 [Å]	Número de iones (R1)	Energía [eV]	Tiempo de cálculo [s]
5	70	47.2505	6.244
6	124	46.6308	9.521
7	196	46.6216	15.534
8	304	46.4830	21.834
9	412	46.678	66.325
10	600	46.6202	67.108
11	744	46.3753	144.041
12	990	46.3294	214.763
13	1266	46.1559	1118.376
14	1590	46.0198	754.896
15	1890	45.9758	837.492
16	2368	45.8465	1143.892
17	2752	45.8325	1327.579
18	3352	45.7713	1544.507
19	3914	45.7118	1544.331
20	4622	45.6894	2221.537
21	5310	45.6400	2417.938
22	6066	45.5865	2675.214
23	7050	45.5427	3241.308
24	7854	45.5116	3901.204
25	9102	45.4631	4498.101

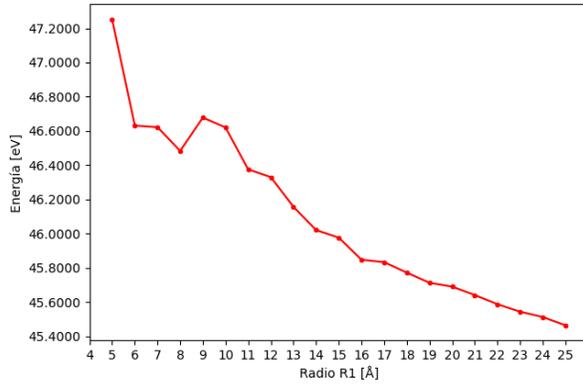


Figura 36. Energía de vacancia de Gd respecto al cambio del radio de la región 1.

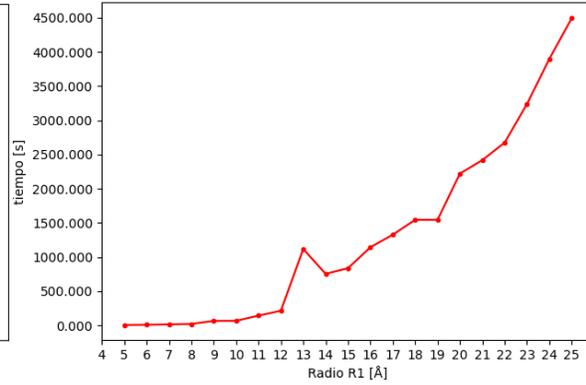


Figura 37. Tiempo de cálculo requerido para generar una vacancia de Gd respecto al cambio del radio de la región 1.

Tabla 15. Número de iones, energía y tiempo de cálculo en función del radio de la región 1 en la vacancia de Zr con la región 2a de 40 Å.

Radio de la región 1 [Å]	Número de iones (R1)	Energía [eV]	Tiempo de cálculo [s]
4	42	89.5774	16.791
5	78	86.9099	7.037
6	102	87.1045	7.545
7	214	86.6881	13.615
8	286	86.3958	15.841
9	394	86.4225	21.247
10	614	86.2176	29.790
11	1014	86.0837	49.052
12	1254	86.0374	61.084
13	1254	86.0374	60.692
14	1602	86.0178	79.277
15	1890	85.9831	99.441
16	2358	85.9472	121.588
17	2790	85.9163	156.937
18	3414	85.8665	183.924
19	3956	85.8479	220.590
20	4592	85.8067	266.435
21	5372	85.7847	325.767
22	6074	85.7637	387.251

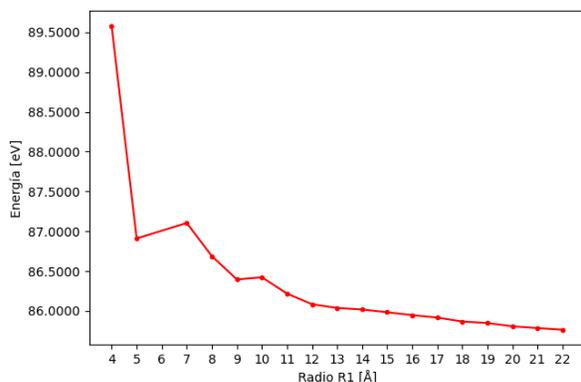


Figura 38. Energía de vacancia de Zr respecto al cambio del radio de la región 1.

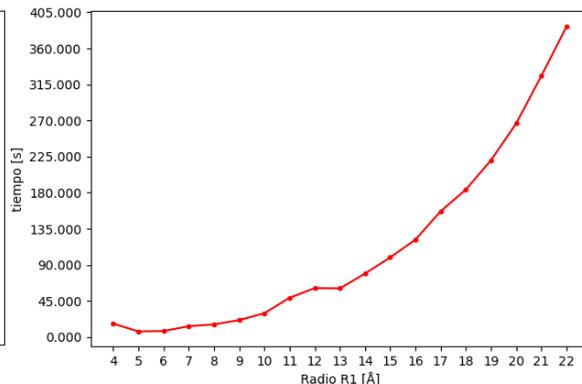


Figura 39. Tiempo de cálculo requerido para generar una vacancia de Zr respecto al cambio del radio de la región 1.

Podemos observar que al aumentar el radio de la región en cuestión aumenta el número de iones en todos los casos, sin embargo, en el radio de 17 Å de la región 1 corresponde a una cantidad de 2752 iones en el caso de una vacancia de Gd, 2790 iones en un defecto de Zr, 2820 y 2824 iones en defectos de los átomos de O1 y O2, para los oxígenos 48f y 8b respectivamente, es decir, se presenta el mismo orden de magnitud en la cantidad de iones de la región 1 para cada una de las vacancias de los diferentes iones. Respecto al tiempo de cálculo se observa un aumento cuando el radio crece y la justificación de este comportamiento está dada por el aumento en el número de iones que originan un incremento en el número de interacciones que los átomos tienen al haber más iones en la región esférica de estudio. Si bien podemos observar un tiempo de cálculo elevado para la vacancia de Gd con $R_1=17$ Å sigue estando por debajo de la media hora de cómputo, lo cual es un tiempo de cálculo relativamente reducido. Por todo lo anterior y por el poder de cómputo del ordenador utilizado que impide calcular valores de energía para las diferentes especies iónicas del compuesto a radios mayores a 23 Å se eligió el valor de 17 Å como el radio óptimo de la Región 1. Valores por encima de este radio poseen pequeñas variaciones de energía, no más allá de 4 décimas; caso contrario a valores por debajo de 17 Å donde se presentan cambios en la energía hasta de una unidad, como se observó en la *Figura 33*, 33, 35 y 37.

Una vez definido el radio de la región 1 se determinó la Región R2 o IIa. Viendo el comportamiento parecido que surgió para encontrar el tamaño adecuado de R1 se hizo un procedimiento similar al anterior únicamente para los átomos de O1 y O2, ya que es el oxígeno el principal portador de carga, estableciendo R1 en 17 Å. R2 fue tomando valores desde 20 Å a 70 Å en intervalos de una unidad por lo cual se presentan las tablas de las variaciones de energía, tiempo y número de átomos en función al radio R2 en el [anexo B](#) y de manera gráfica se observa en la *Figura 41* y *40* para el O1 y la *Figura 41* y *42* para el O2 las variaciones de energía y tiempo en función del radio de la Región 2a respectivamente.

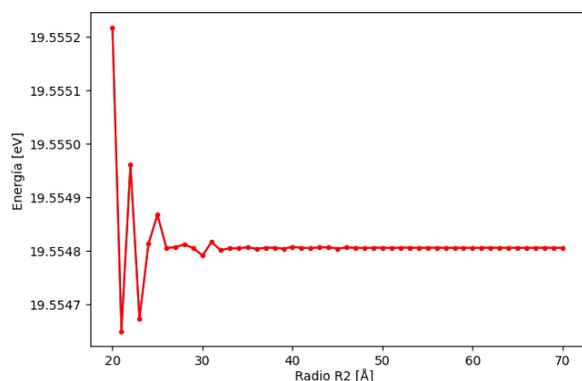


Figura 40. Energía de vacancia de O1 respecto al cambio del radio de la región 2 con R1=17 Å.

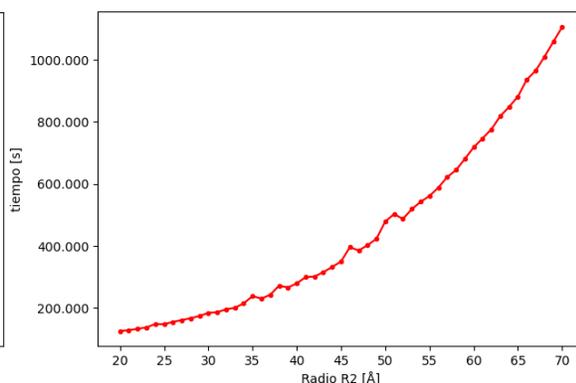


Figura 41 Tiempo de cálculo requerido para generar una vacancia de O1 respecto al cambio del radio de la región 2a con R1=17 Å.

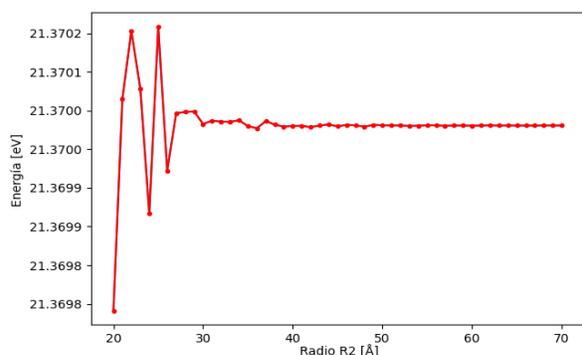


Figura 42. Energía de vacancia de O2 respecto al cambio del radio de la región 2a con R1=17 Å.

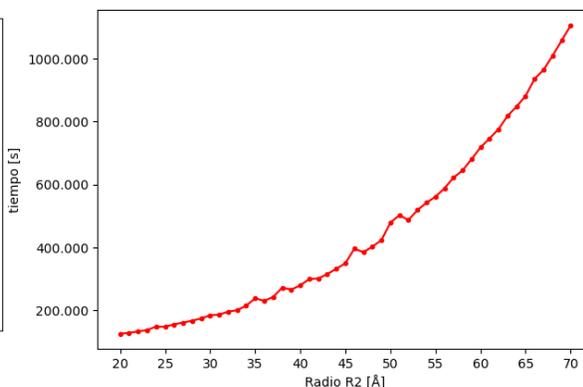


Figura 43. Tiempo de cálculo requerido para generar una vacancia de O2 respecto al cambio del radio de la región 2a con R1=17 Å.

Se observa que a valores por debajo de 30 Å la energía oscila de manera intermitente pero después de 30 Å la fluctuación es prácticamente imperceptible, por lo que se eligió el valor de 34 Å con 17710 y 17684 iones en O1 y O2 respectivamente, lo cual es el doble de la región 1 y permite un tiempo corto de cálculo computacional (7.06 minutos para la vacancia O1 con R1=17 Å y R2=34 Å).

ENERGÍA DE FORMACIÓN DE DEFECTOS

Las vacancias y los intersticios de los diferentes iones dentro de la estructura cristalina son de interés ya que en conjunto generan los defectos tipo Frenkel y Shcottky que son los dos tipos de defectos típicos presentes en los materiales cerámicos. En el presente trabajo se efectuaron los cálculos de obtención de energía de formación de los dos tipos de defectos. Para ello se escogieron posiciones atómicas dónde efectuar las vacancias de los cationes y de los aniones y únicamente se consideraron los intersticios de O²⁻ ya que estos aniones son los trasportadores de carga en los óxidos sólidos (Rosales, 2022) y al generar los intersticios habrá una mayor disponibilidad de los mismos reflejada en la conductividad eléctrica. Las posiciones seleccionadas se muestran en la *Tabla 16*. Es importante señalar que la coordenada $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ al igual que la 0, 0, 0 es una posición de la vacancia intrínseca que presenta la celda unitaria de la estructura pirocloro si se toma el grupo espacial 227 con *origen 1*. En este trabajo se escogió la posición $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$.

Tabla 16. Posiciones atómicas donde se efectuaron las vacancias e intersticios empleados para determinar la energía de formación de defectos ("Int. Tables Crystallogr.," 2006).

Defecto	Átomo	Posición de Wyckoff	Sitio	Origen 1		
				x	y	z
Vacancia	Gd	16d	$\bar{3}m$	$\frac{5}{8}$	$\frac{5}{8}$	$\frac{5}{8}$
	Zr	16c	$\bar{3}m$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$
	O1	48f	2.mm	0.2053	0	0
	O2	8b	$\bar{4}3m$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Intersticio	O	32e	.3m	$\frac{3}{8}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{3}{8}$
	O	8a	$\bar{4}3m$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$

Para poder diferenciar los intersticios de oxígeno además de la notación de Krögen Vink se nombraron de acuerdo al tipo de hueco en el que fueron colocados los iones de O^{2-} quedando con el nombre de *hueco2* (*hue2*) al de la posición $\frac{3}{8}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{3}{8}$ y como ya se mencionó la posición $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$ son las coordenadas de una vacancia intrínseca dentro de la red de la celda unitaria que se nombró como *hueco1* (*hue1*). Para el defecto Schottky las posiciones elegidas en la *Tabla 166* de las vacancias de Gd^{3+} , Zr^{4+} y O^{2-} se precisaron únicamente con la notación de Krögen Vink. Podemos observar en la *Tabla 17* los valores de energía obtenidos tanto para las vacancias y los intersticios de los iones con el mismo número de cifras significativas que en el caso de la energía de defectos del apartado de optimización de los radios con el fin de ser congruentes todas las energías calculadas en este trabajo.

Tabla 17. Energía obtenida por intersticios y vacancias en el compuesto $Gd_2Zr_2O_7$.

Defecto	Átomo	Símbolo del defecto	Energía por defecto [eV]
Vacancia	Gd	V_{Gd}'''	48.3559
	Zr	V_{Zr}''''	90.9312
	O1	$V_{O1}^{\bullet\bullet}$	19.5548
	O2	$V_{O2}^{\bullet\bullet}$	21.3700
Intersticio	O	$O_i''_{hue1}$	-11.9736
	O	$O_i''_{hue2}$	-11.9736

Los valores obtenidos en la *Tabla 17* facilitaron conocer la energía de formación de los defectos Schottky y Frenkel de oxígeno normalizada respecto al número de defectos. Estos defectos son descritos en la *Ecuación (60, 58 y 59* de la página número 55.

Tabla 18. Energía de formación de defectos Schottky y Frenkel de oxígeno en el compuesto $Gd_2Zr_2O_7$.

Tipo de defecto	Energía [eV]
Shottky	5.5691
Frenkel O hue2-O1	3.7906
Frenkel O hue2-O2	4.6982
Frenkel O hue1-O1	3.7906
Frenkel O hue1-O2	4.6982

En el caso de los defectos Frenkel se indicó primero el sitio del intersticio seguido de un guion y el tipo de vacancia de oxígeno empleada, es por ello que se presentan diferentes valores para el defecto en cuestión.

Por los valores obtenidos se observa que en el caso de los defectos Frenkel el sitio del intersticio no es determinante para obtener el valor de energía, sin embargo, la especie cristalográfica de la vacancia sí marca una diferencia en energía de casi 2 eV, siendo para los Frenkel con vacancia de O1 los de menor energía. En todos los casos los valores de energía de los defectos Frenkel son más bajos en comparación con el defecto Schottky, por lo que los defectos Frenkel son los defectos predominantes en el zirconato de gadolinio. Por su parte el valor de energía de formación del defecto Shottky nos indica que son menos favorecidos, pero es factible su presencia.

CÁLCULO DE LA ENERGÍA EN LAS DIFERENTES RUTAS DE MIGRACIÓN DE OXÍGENO

Se llevó a cabo la migración de iones a través de rutas libres de obstáculos dentro de la red cristalina; mediante el programa GULP es posible simular el recorrido del anión oxígeno utilizando el modelo de defectos cristalinos si se considera al O^{2-} como un defecto intersticial para los múltiples puntos de una trayectoria generando vacancias en los puntos de partida y de término cuando el desplazamiento del anión en cuestión es a través de los vértices que conforman el poliedro de coordinación de los cationes. Utilizando únicamente intersticios de oxígeno si la difusión es desde el sitio de un hueco a otro. Este método posibilita la obtención de los gráficos de energía correspondientes del recorrido de la migración y por consiguiente proporciona la barrera energética del curso de la difusión, es decir, la energía de migración.

Los radios de Mott-Littleton escogidos desde el inicio de los cálculos fueron de 17 y 34 Å y estos se utilizaron para el cálculo de las migraciones planteadas, pero en ciertos casos el tamaño de las regiones al contener una gran cantidad de iones imposibilitó obtener la energía de difusión, por lo cual se cambiaron los radios de la región 1 (R1) y 2a (R2) a 14 y 28 Å respectivamente. El cambio realizado solo tiene un fin auxiliar ya que la energía de cálculo de los defectos puntuales obtenida para determinar las regiones de Mott-Littleton R1 de 14 a 17 y R2 de 28 a 34 Å presenta una variación despreciable manteniendo

prácticamente constante. Con lo anterior se logra obtener por completo el perfil energético de la migración iónica en todos los puntos.

Ya que los defectos Schottky y Frenkel son posibles de encontrarse en la estructura cristalina y en ambos casos se generan vacancias de O, es aceptable suponer que las vacancias de los iones actúen como medio conveniente del transporte iónico. La migración del ion O^{2-} se simula con ayuda de vacancias donde el oxígeno migra desde un vértice del poliedro de coordinación a otro vértice desocupado, es decir, mediante difusión de vacancias. Debido a que los defectos Frenkel son predominantes es factible simular la difusión de oxígeno a través de intersticios y entre una vacancia a un intersticio.

RUTAS DE MIGRACIÓN DE VACANCIA EN EL POLIEDRO DE COORDINACIÓN DE ZIRCONIO

Para realizar la migración de oxígeno en el poliedro de coordinación de zirconio (ZrO_6) se identificaron los vértices del poliedro enumerando cada oxígeno como se muestra en la *Figura 43*. Cada uno de los oxígenos del octaedro se encuentra en sitios $2.m\bar{m}$. Los cálculos correspondientes a las migraciones se efectuaron considerando una ruta lineal por las aristas del octaedro, dando un total de 12 caminos de migración posibles. Debido a la distorsión en el octaedro se hallaron dos distancias de recorrido en las aristas. Se observa que para los casos donde la distancia de referencia es igual a 3.0562 \AA el perfil de migración obtenido corresponde al de la *Figura 44* y el valor de energía de migración es de 1.8312 eV . Cuando la distancia recorrida fue de 2.7149 \AA el perfil corresponde al de la *Figura 45* y el valor de la barrera energética es de 1.8610 eV . Es decir, aunque muestren un perfil de migración característico en cada caso y una distancia recorrida ligeramente diferente el valor de las energías de migración es del mismo orden de magnitud. En *Tabla 19* se muestran los datos de cada migración donde los valores de las posiciones y las distancia recorrida considera cuatro cifras decimales para no perder la información utilizada en el programa GULP y la proporcionada por la base de datos cristalográficos (Villars & Cenzual, 2012) por lo que se empleó este criterio en todos los cálculos de rutas de migración presentados en los resultados.

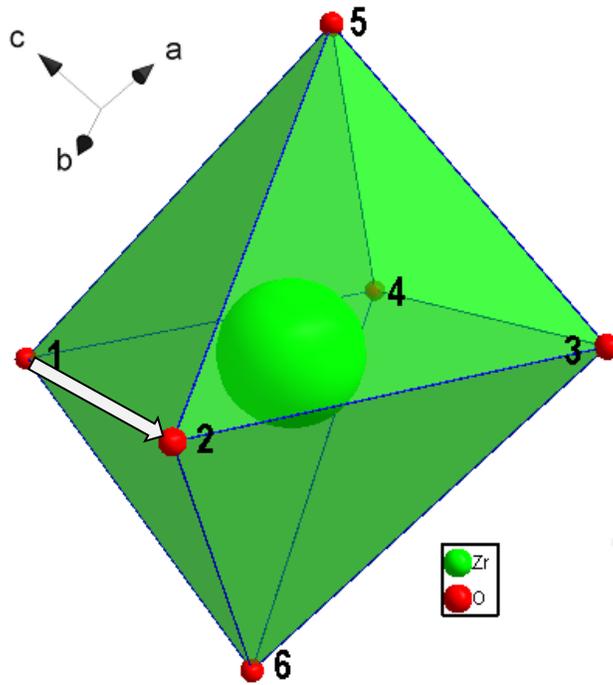


Figura 44. Numeración de los vértices en el octaedro de coordinación ZrO_6 y señalización de la ruta de migración 1

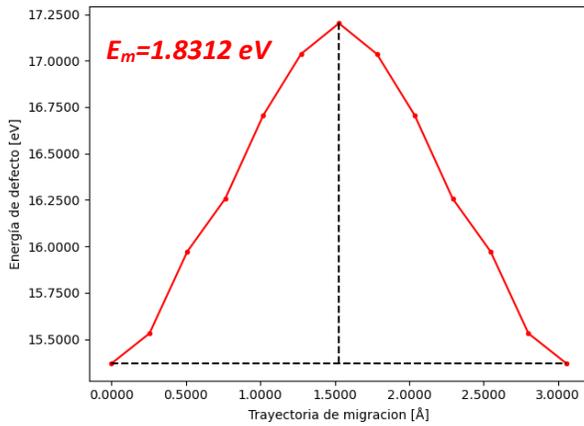


Figura 45. Perfil energético de migración de oxígeno en el octaedro de coordinación ZrO_6 . Energía de migración de 1.8312 eV y distancia de 3.0562 Å.

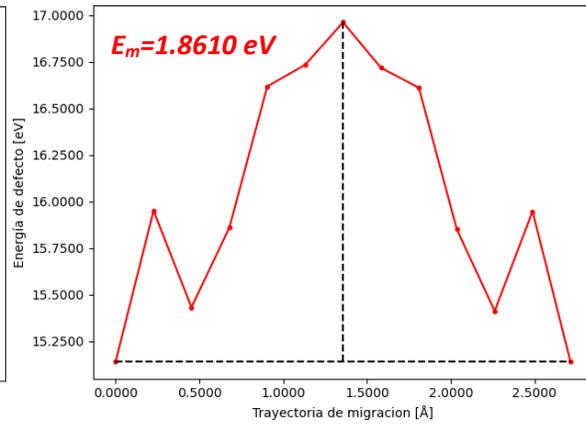


Figura 46. Perfil energético de migración de oxígeno en el octaedro de coordinación ZrO_6 . Energía de migración de 1.8610 eV y distancia de 2.7149 Å.

Tabla 19. Datos de las migraciones de oxígeno efectuadas en el octaedro ZrO_6 .

Migración	Vértice	Posición inicial			Vértice	Posición final			Distancia recorrida [Å]	Energía de migración [eV]
		x	y	z		x	y	z		
1	1	0.2500	0.4553	0.2500	2	0.2500	0.2500	0.0447	3.0562	1.8312
2	3	0.5000	0.2947	0.0000	4	0.5000	0.5000	0.2053		
3	1	0.2500	0.4553	0.2500	5	0.4553	0.2500	0.2500		
4	2	0.2500	0.2500	0.0447	5	0.4553	0.2500	0.2500		
5	3	0.5000	0.2947	0.0000	6	0.2947	0.5000	0.0000		
6	4	0.5000	0.5000	0.2053	6	0.2947	0.5000	0.0000		
7	2	0.2500	0.2500	0.0447	3	0.5000	0.2947	0.0000		
8	1	0.2500	0.4553	0.2500	4	0.5000	0.5000	0.2053		
9	3	0.5000	0.2947	0.0000	5	0.4553	0.2500	0.2500		
10	4	0.5000	0.5000	0.2053	5	0.4553	0.2500	0.2500		
11	1	0.2500	0.4553	0.2500	6	0.2947	0.5000	0.0000		
12	2	0.2500	0.2500	0.0447	6	0.2947	0.5000	0.0000		

RUTAS DE MIGRACIÓN DE VACANCIA EN EL POLIEDRO DE COORDINACIÓN DE GADOLINIO

De forma semejante a lo realizado con las migraciones en el poliedro de coordinación de Zirconio (ZrO_6) se realizaron migraciones lineales por las aristas señalizando los vértices del “cubo irregular” GdO_8 como se indica en la *Figura 46*.

Los perfiles energéticos que se obtuvieron con ayuda de la generación de vacancias e intersticios de oxígeno se muestran en la *Figura 47*, *48* y *49*. Se puede apreciar que el perfil de migración mostrado en la *Figura 47* se encuentra invertido en la *Figura 49* y en los dos casos se presentan la misma distancia recorrida por el O^{2-} (3.1029 \AA), así como el mismo valor de energía de migración calculado mediante el trazo de una línea diagonal que va de un punto de equilibrio a otro y es intersectada por una línea en el punto de máxima energía. La manera de explicar los perfiles invertidos es mediante los oxígenos de los vértices con la etiqueta 1 y 7 que están un sitio cristalográfico $4\bar{3}m$. Los oxígenos de los demás vértices se encuentran en sitios $2.mm$ de tal suerte que cuando el anión va de un sitio $4\bar{3}m$ a un $2.mm$ se presenta el perfil de la *Figura 47* y cuando el desplazamiento es en sentido opuesto el perfil generado es el de la *Figura 49*. Por otro lado, se visualiza que el perfil de la *Figura 48* es igual al que se obtuvo en la *Figura 45*, correspondiente a migraciones en el poliedro ZrO_6 donde todos los sitios de los oxígenos son $2.mm$, y para estos dos perfiles la distancia recorrida es la misma.

Podemos decir que la energía y el perfil de migración obtenidos depende por un lado de la distancia recorrida, así como de los sitios cristalográficos de inicio y final que toma el ion. De este análisis resulta evidente de que se necesita más energía para mover un ion O^{2-} de un sitio cristalográfico a uno distinto. *Tabla 20* se visualizan los datos de migración ocurridos en el cubo distorsionado de GdO_8 .

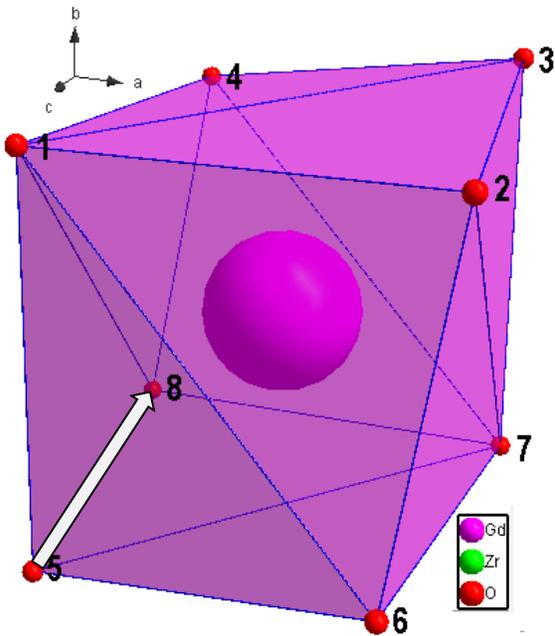


Figura 47. Numeración de los vértices en el cubo de coordinación GdO_8 y señalización de la ruta de migración 12.

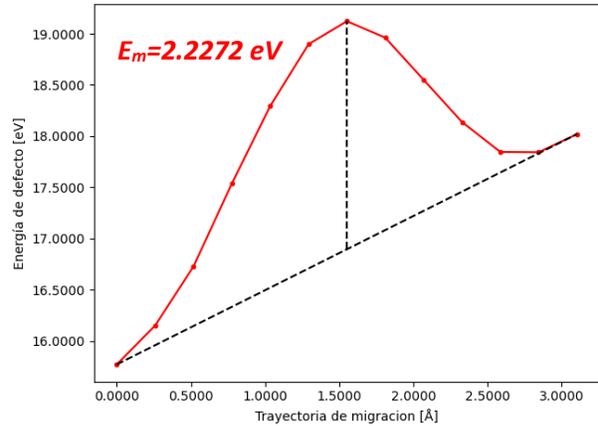


Figura 48. Perfil energético de migración de oxígeno en el poliedro de coordinación GdO_8 . Energía de migración de 2.2272 eV y distancia de 3.1029 Å.

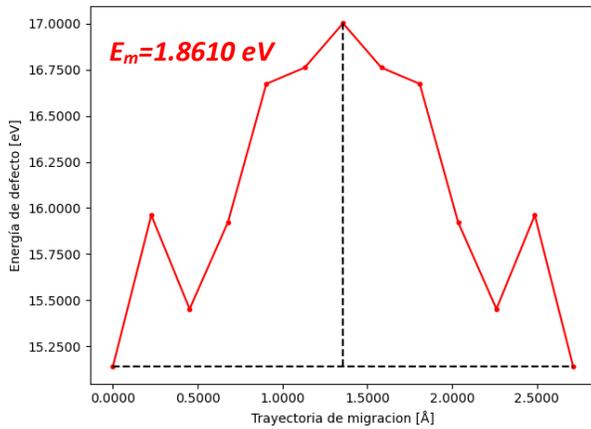


Figura 49. Perfil energético de migración de oxígeno en el poliedro de coordinación GdO_8 . Energía de migración de 1.8610 eV y distancia de 2.7149 Å.

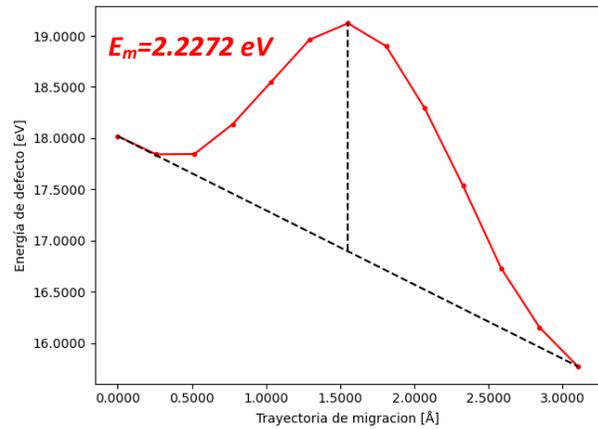


Figura 50. Perfil energético de migración de oxígeno en el poliedro de coordinación GdO_8 . Energía de migración de 2.2272 eV y distancia de 3.1029 Å.

Tabla 20. Datos de las migraciones de oxígeno efectuadas en el cubo irregular GdrO₈.

Migración	Vértice	Posición inicial			Vértice	Posición final			Distancia recorrida [Å]	Energía de migración [eV]
		x	y	z		x	y	z		
1	1	0.5000	0.5000	0.5000	2	0.7947	0.5000	0.5000	3.1029	2.2272
2	1	0.5000	0.5000	0.5000	4	0.5000	0.5000	0.2053		
3	1	0.5000	0.5000	0.5000	5	0.5000	0.2053	0.5000		
4	3	0.7500	0.5447	0.2500	7	0.7500	0.2500	0.2500	2.7149	1.861
5	6	0.7500	0.2500	0.5447	7	0.7500	0.2500	0.2500		
6	7	0.7500	0.2500	0.2500	8	0.4553	0.2500	0.2500		
7	2	0.7947	0.5000	0.5000	3	0.7500	0.5447	0.2500	2.7149	1.861
8	2	0.7947	0.5000	0.5000	6	0.7500	0.2500	0.5447		
9	3	0.7500	0.5447	0.2500	4	0.5000	0.5000	0.2053		
10	4	0.5000	0.5000	0.2053	8	0.4553	0.2500	0.2500	2.7149	1.861
11	5	0.5000	0.2053	0.5000	6	0.7500	0.2500	0.5447		
12	5	0.5000	0.2053	0.5000	8	0.4553	0.2500	0.2500		

RADIO CRITICO EFECTIVO EN LAS RUTAS DE MIGRACIÓN DE VACANCIAS DE OXÍGENO

En todas las rutas de “migración vacancia-vacancia” planteadas a través de las aristas de los poliedros de coordinación se observa que el máximo de energía se encuentra a la mitad de cada recorrido y en el punto intermedio de dos cationes (el catión del poliedro de coordinación y un catión vecino), ya sea entre dos iones de gadolinio o entre un gadolinio y un zirconio. La consideración anterior sirve de punto de partida para proponer tres entornos que permitan examinar si la trayectoria lineal es la de menor energía o si el anión oxígeno prefiere una ruta de migración por dentro o por fuera de los poliedros de coordinación, es decir, establecer el radio crítico mostrado en la *Figura 25* de la página 34.

Tomando el punto medio de las aristas de los poliedros de coordinación como el origen se plantearon migraciones respecto a los átomos ubicados delante del átomo central del poliedro de coordinación. De tal forma que un valor negativo del recorrido indica que el O^{2-} se encuentra dentro del poliedro y un valor positivo manifiesta que el oxígeno se ubica por fuera del poliedro de coordinación.

En las *Figura 50, 52 y 54* se muestran las ilustraciones de los recorridos donde cada punto blanco o azul indica el inicio y final del recorrido y en las *Figuras 51, 53 y 55* los gráficos correspondientes.

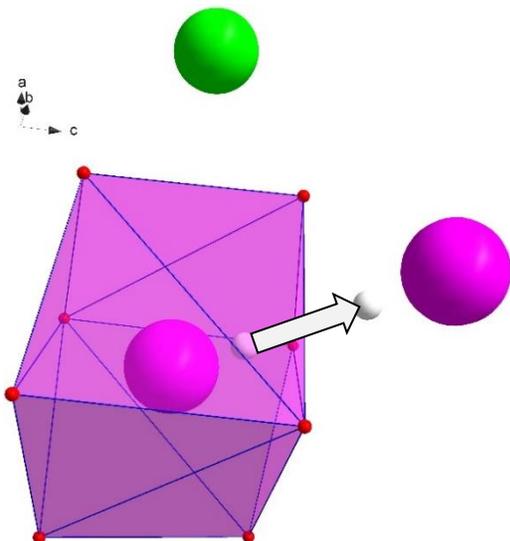


Figura 51. Ruta de migración para determinar el radio crítico en la migración de vacancia de O^{2-} entre dos átomos de Gd tomando como referencia el cubo de coordinación GdO_8 .

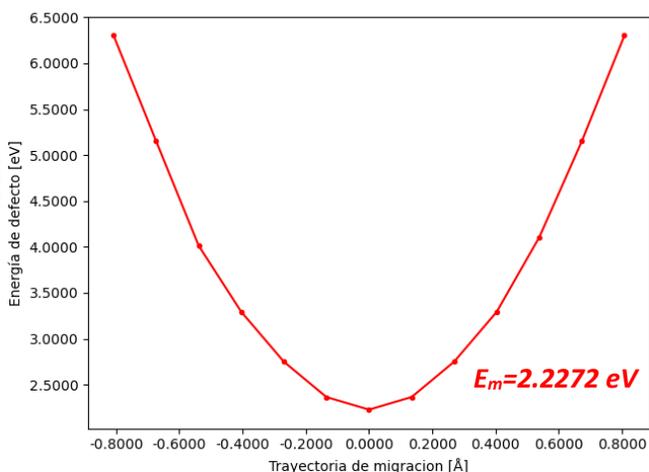


Figura 52. Perfil energético de migración de oxígeno del recorrido de la figura 51. Energía de migración de 2.2272 eV y distancia de mínima energía respecto al origen 0.0000 Å.

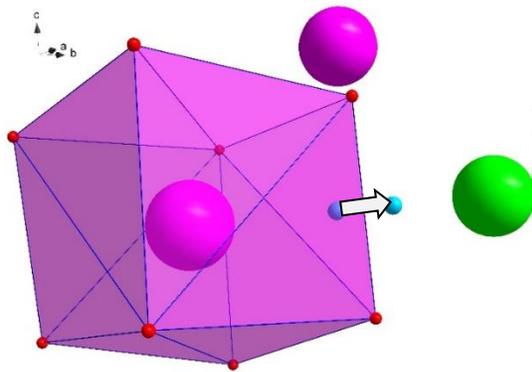


Figura 53. Ruta de migración para determinar el radio crítico en la migración de vacancia de O^{2-} entre un átomo de Gd y uno de Zr tomando como referencia el cubo de coordinación GdO_8 .

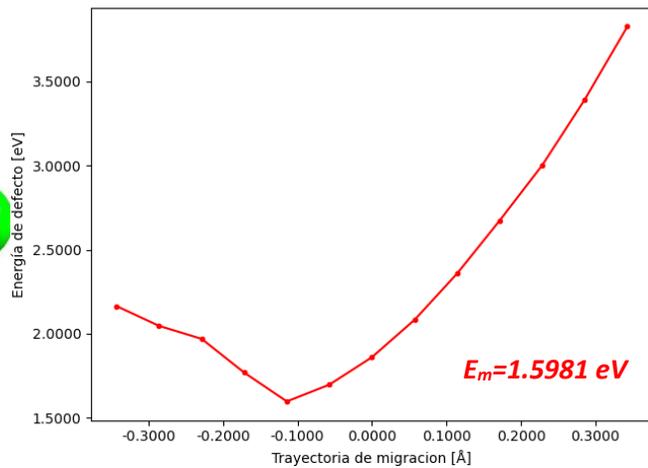


Figura 54. Perfil energético de migración de oxígeno del recorrido de la figura 52. Energía de migración de 1.5981 eV y distancia de mínima energía respecto al origen -0.1142 Å.

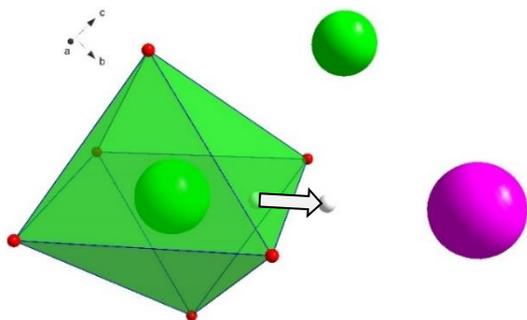


Figura 55. Ruta de migración para determinar el radio crítico en la migración de vacancia de O^{2-} entre un átomo de Gd y uno de Zr tomando como referencia el octaedro de coordinación ZrO_6 .

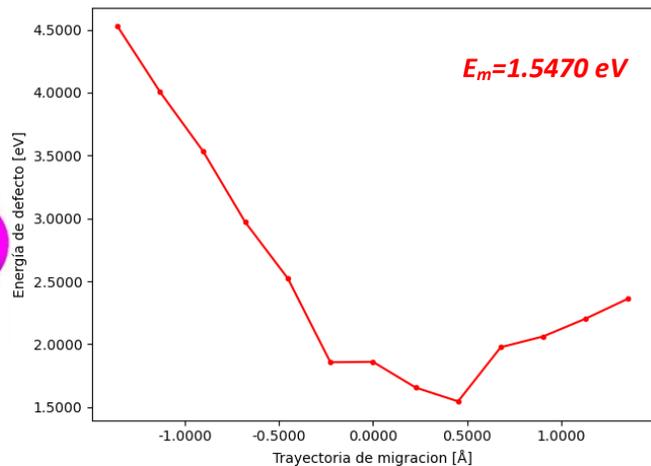


Figura 56. Perfil energético de migración de oxígeno del recorrido de la figura 54. Energía de migración de 1.5470 eV y distancia de mínima energía respecto al origen 0.4525 Å.

En la *Figura 51* se observa que el valor de menor energía se encuentra en el punto medio del recorrido, es decir, que el recorrido es lineal cuándo el ambiente atómico es entre dos átomos de gadolinio ya que en cada punto del recorrido el O^{2-} que migra es equidistante a los átomos de gadolinio mencionados. Si el ambiente es entre un átomo de gadolinio y uno de Zr, el radio crítico se encuentra por dentro del poliedro de coordinación del Gd con un

valor de -0.1142 \AA como se ve en la *Figura 53*, caso contrario a lo que ocurre en el octaedro de la *Figura 56* donde la migración se favorece por fuera con una distancia de 0.4225 \AA respecto al origen. Al medir la distancia que hay de estas nuevas coordenadas de los máximos de energía a los átomos entre los que se encuentra se observa que para todos los casos es de 1.8611 \AA , es decir, que en las migraciones “vacancia-vacancia” se favorece cuando la interacción de los dos cationes vecinos con el oxígeno es distribuida de manera semejante promoviendo una trayectoria curva sí los cationes entre los que cruza son Gd y Zr.

MIGRACIONES POR HUECOS

Como se mencionó en el apartado de energía de formación de defectos, la estructura de $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ presenta, de acuerdo al ambiente iónico, dos tipos huecos que se muestran en la *Figura 57* y *57*. El hueco mostrado en la *Figura 57* corresponde al formado por la unión de los vértices de cuatro octaedros de coordinación de zirconio, es un hueco octaédrico con centro en el punto blanco de la imagen que corresponde a un sitio $8a$ con las coordenadas $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$, es decir, es el sitio de la vacancia intrínseca con la etiqueta de *hueco1 (Hue1)*. Es importante aclarar que se toma como referencia el *origen 1* del grupo espacial No. 227 donde también existe una vacancia intrínseca con sitio $8a$ en la coordenada $0, 0, 0$, pero por practicidad visual al plantear las migraciones se escogió la posición $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$.

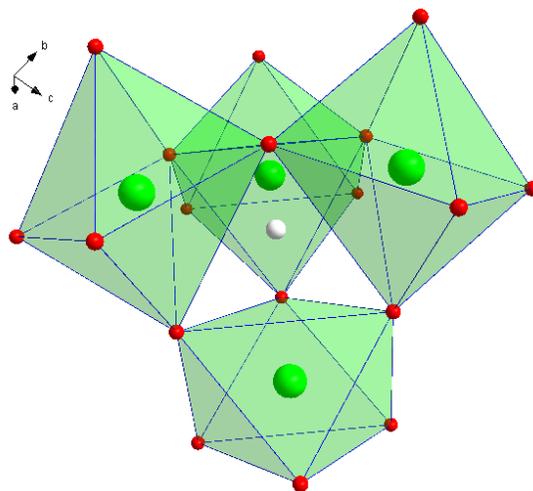


Figura 57. Hue1. Hueco octaédrico de la vacancia intrínseca.

Por otra parte, el segundo hueco, nombrado como *hueco2* (*hue2*) y posición $\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$, se encuentra entre tres poliedros de coordinación de zirconio y tres poliedros de coordinación de gadolinio y a lado del hueco generado por la vacancia intrínseca de oxígeno. En la *Figura 58* se visualiza este segundo hueco de la estructura pirocloro donde se omite uno de los tres cubos distorsionados de coordinación del gadolinio con el fin de una mejor apreciación. El centro de este hueco corresponde a un sitio $32e$.

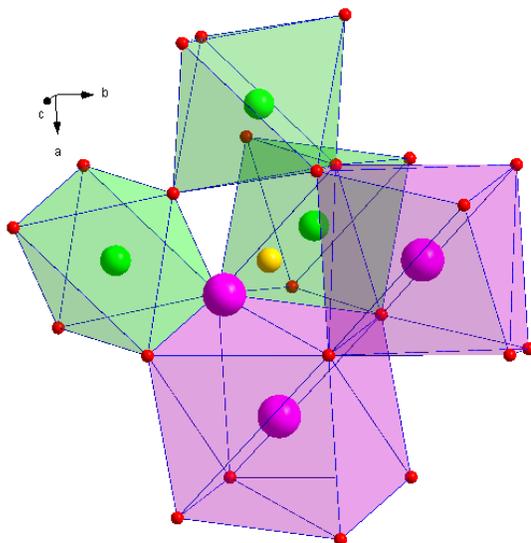


Figura 58. Hue2. Segundo hueco presente en la estructura pirocloro $G_2Zr_2O_7$.

La difusión del oxígeno hueco-hueco se planteó de manera lineal siendo posible dos migraciones. La primera migración nombrada “Hue1-Hue2” va de un hueco octaédrico (vacancia intrínseca) al tipo de hueco descrito en la *Figura 56* y la segunda migración “Hue2-Hue2” va de un hueco con centro $32e$ a un hueco vecino similar. La migración de un hueco de vacancia intrínseca a otro equivalente de manera lineal no es posible debido al impedimento generado por los átomos en la estructura (*Figura 59*).

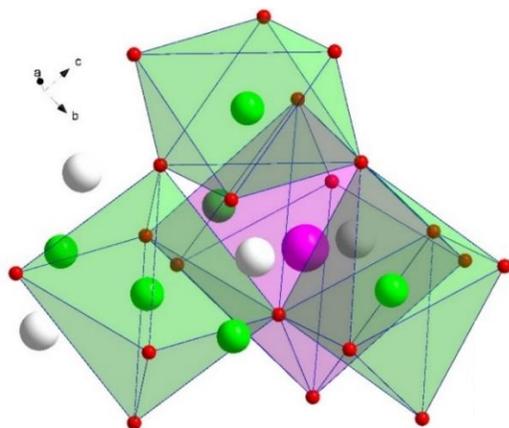


Figura 59. Impedimento de migración de un Hue1 a otro Hue1.

Como se puede observar en la figura anterior un ion de gadolinio impide llegar de manera lineal de un hueco intrínseco a otro equivalente, por otro lado, es el ion Zr^{4+} el que obstruye entre dos huecos 1 y un tercer impedimento se debe a la presencia de un oxígeno en la trayectoria entre huecos 1 lo cual ocasiona una repulsión entre aniones que se refleja en una gran cantidad de energía de migración, es decir, es poco viable la migración.

Tabla 21. Datos de las migraciones de oxígeno intersticiales efectuadas en el compuesto $Gd_7Zr_7O_2$ mediante huecos estructurales.

Migración	Inicio			Final			Distancia recorrida [Å]	Energía de migración [eV]
	x	y	z	x	y	z		
Hue1-Hue2	0.250	0.2500	0.2500	0.3750	0.3750	0.3750	2.2794	3.3527
Hue2-Hue2	0.3750	0.3750	0.3750	0.1250	0.1250	0.1250	3.7222	1.9621

La movilidad iónica en la migración “Hue1-Hue2” presenta el perfil mostrado en la *Figura 60* el cual es la mitad de un perfil de migración característico teniendo el máximo de energía en el fin del recorrido, es decir, en el sitio del hueco 2, lo que nos da pie a pensar que el recorrido completo es aquel que va de una vacancia intrínseca a otra análoga pasando por el hueco 2 como punto medio del recorrido, es decir, la segunda parte del recorrido iría de forma contraria al perfil mostrado en la *Figura 60*. Al efectuar únicamente cálculos intersticiales para simular este tipo de migraciones los valores de energía obtenidos son negativos, pero el valor de interés es la barrera energética que hay que alcanzar para posibilitar la migración y tiene un valor de 3.3527 eV. La energía necesaria para la movilidad de la migración “Hue2-Hue2” (*Figura 62*) es de 1.9621 eV (*Figura 63*). Se percibe que la migración de un hueco a otro equivalente genera un perfil simétrico y de menor energía a pesar que la distancia recorrida sea mayor que en una migración de un hueco a otro que contiene un sitio de simetría distinto en migraciones lineales.

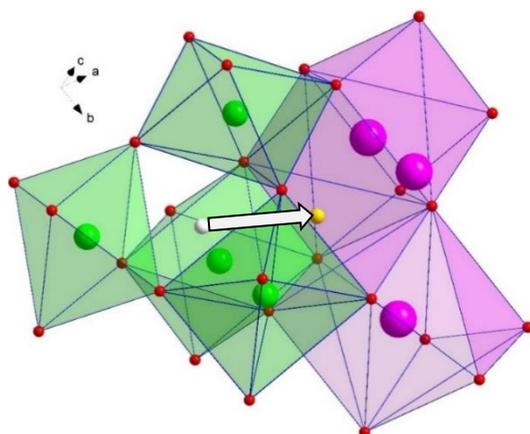


Figura 60. Migración "Hue1-Hue2" en la estructura pirocloro $G_2Zr_2O_7$.

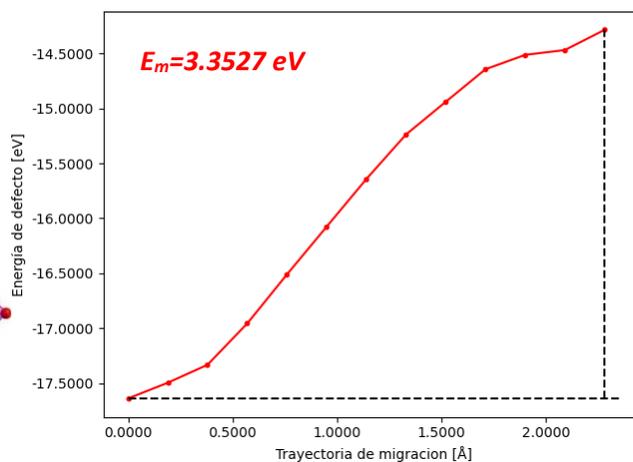


Figura 61. Perfil energético de migración "Hue1-Hue2". Energía de migración de 3.3527 eV y distancia de 2.2794 Å.

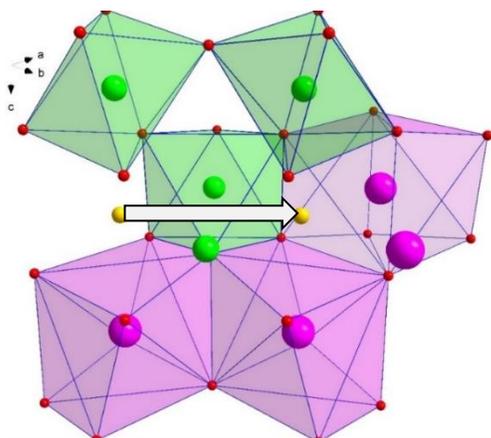


Figura 62. Migración "Hue2-Hue2" en la estructura pirocloro $G_2Zr_2O_7$.

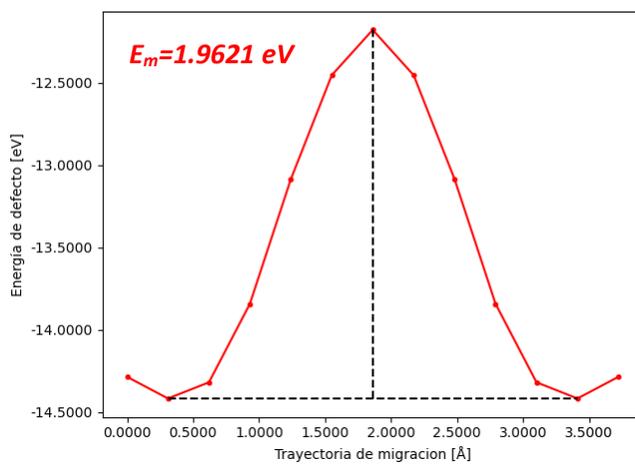


Figura 63. Perfil energético de migración "Hue2-Hue2". Energía de migración de 1.9621 eV y distancia de 3.7222 Å.

MIGRACIONES HUECO-VACANCIA DE OXÍGENO

Siguiendo la misma lógica se plantearon cuatro mecanismos de difusión “hueco-vacancia”, colocando el centro de los huecos de la estructura pirocloro como el final de la ruta de migración (hueco de la vacancia intrínseca de simetría $8a$ y el hueco con sitio $32e$). Los sitios vacantes mostrados en las *Figura 65, 65, 67 y 69* con posiciones indicadas en la *Tabla 22* muestran el inicio de la ruta y los sitios intersticiales el final de esta. Las cuatro migraciones planteadas en este apartado se llevan a cabo de manera lineal y son las de menor energía y menor distancia recorrida. En todas las migraciones de este apartado el punto final de los recorridos son posiciones de mayor energía (*Figura 64, 66, 68, 70*), indicando que son el punto medio de una migración de O^{2-} de una vacancia a otra pasando por los huecos existentes en la estructura de zirconato de gadolinio. Por los valores de energía de migración obtenidos se indica que el recorrido “Vac1-Hue1” es el más favorable con 2.3024 eV, mientras que los demás recorridos son valores altamente energéticos. Comparando con las migraciones de vacancia lineales de los poliedros de coordinación se tiene que las migraciones lineales sobre las aristas de los poliedros son preferentes ya que poseen un valor de energía menor y un perfil de migración característico.

Tabla 22. Datos de las migraciones de oxígeno intersticio-vacancia efectuadas en el compuesto $Gd_7Zr_7O_{21}$.

Migración	Inicio (Vacancia)			Final (hueco)			Distancia recorrida [Å]	Energía de migración [eV]
	x	Y	z	x	y	z		
Vac1-Hue1	0.4553	0.2500	0.2500	0.2500	0.2500	0.2500	2.1611	2.3024
Vac1-Hue2	0.4553	0.2500	0.2500	0.3750	0.3750	0.3750	2.0440	5.8164
Vac2-Hue2	0.500	0.5000	0.5000	0.3750	0.3750	0.3750	2.2794	8.2741
Vac3-Hue2	0.500	0.2053	0.5000	0.3750	0.3750	0.3750	2.5801	7.9141

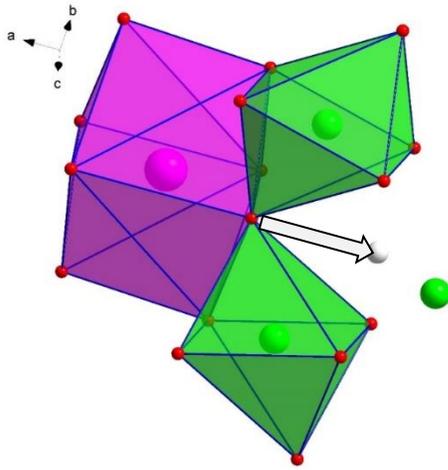


Figura 64. Migración “Vac1-Hue1” en la estructura pirocloro $G_2Zr_2O_7$.

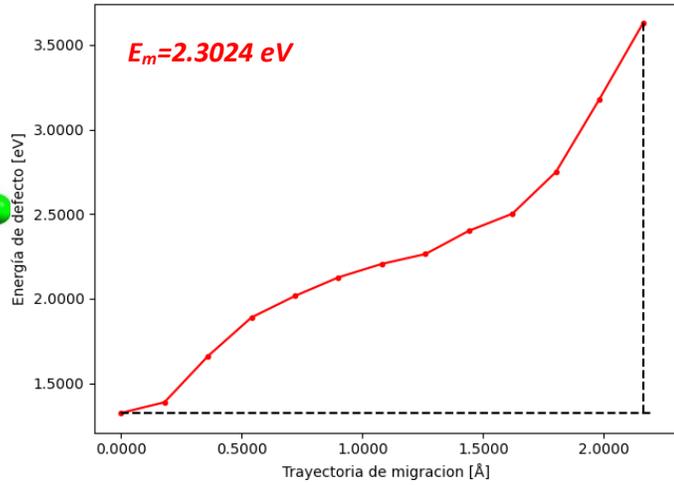


Figura 65. Perfil energético de migración “Vac1-Hue1”. Energía de migración de 2.1611 eV y distancia de 2.3024 Å.

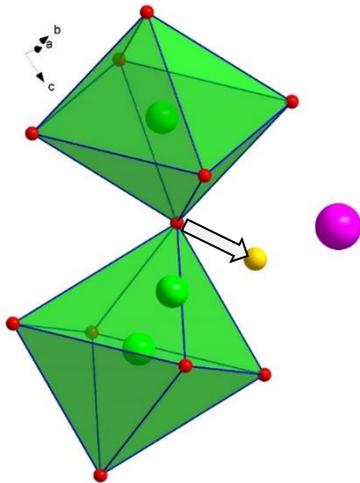


Figura 66. Migración “Vac1-Hue2” en la estructura pirocloro $G_2Zr_2O_7$.

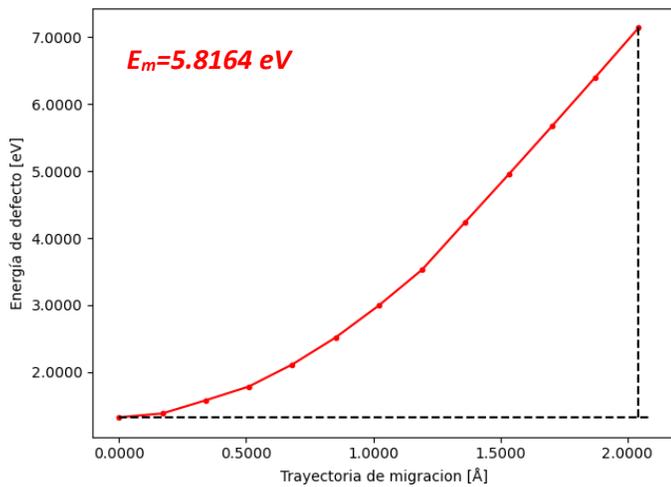


Figura 67. Perfil energético de migración “Vac1-Hue2”. Energía de migración de 5.8164 eV y distancia de 2.0440 Å.

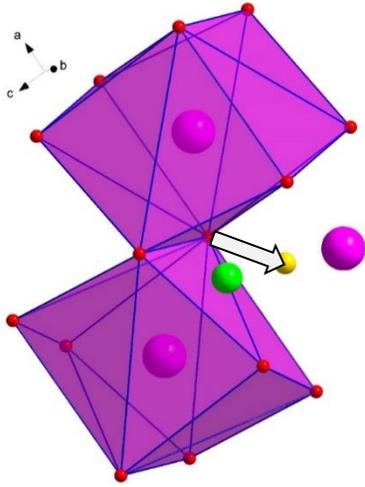


Figura 68. Migración “Vac2-Hue2” en la estructura pirocloro $G_2Zr_2O_7$

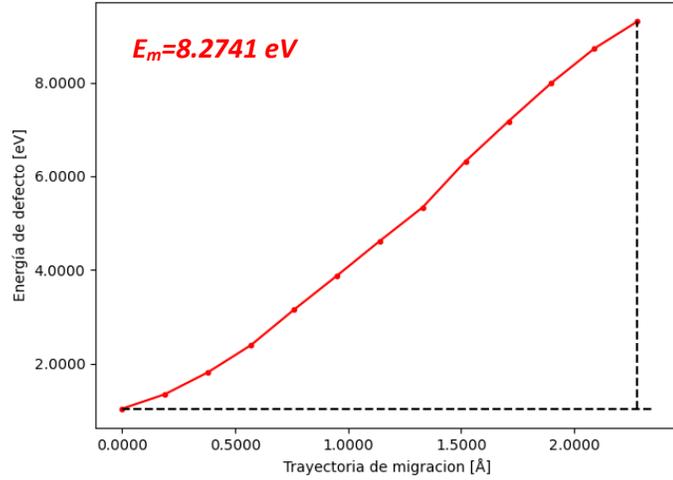


Figura 69. Perfil energético de migración “Vac2-Hue2”. Energía de migración de 2.2794 eV y distancia de 8.2741 Å.

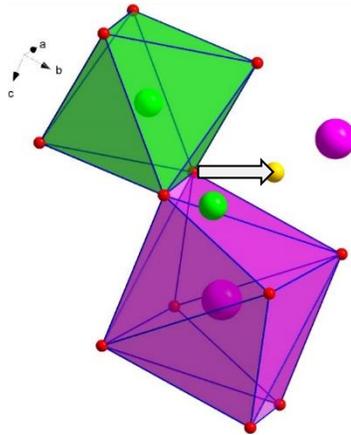


Figura 70. Migración “Vac3-Hue2” en la estructura pirocloro $G_2Zr_2O_7$

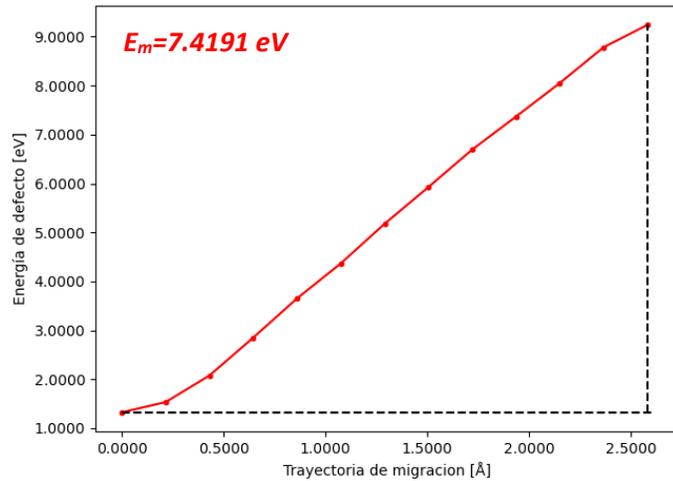


Figura 71. Perfil energético de migración “Vac3-Hue2”. Energía de migración de 2.5801 eV y distancia de 7.9141 Å.

MIGRACIONES POR INTERSTICIOS

Además de los dos huecos puntualizados arriba la estructura del zirconato de gadolinio tiene presente tres sitios interatómicos donde pueden introducirse intersticios de oxígeno. El primer sitio se localiza entre dos átomos de gadolinio en un sitio cristalográfico $48f$ el cual se aprecia en las *Figura 72*, el segundo entre un átomo de gadolinio y uno de zirconio con sitio $96h$ (*Figura 73*) y el tercero entre dos átomos de zirconio también en un sitio $48f$ (*Figura 74*). Los tres puntos anteriores se nombraron como Int1, Int2 e Int3 respectivamente y en todos los casos, la distancia que hay de estos puntos de intersticios a los átomos entre los que se encuentra es de 1.8611 \AA , tal como se observó en el cálculo del radio crítico.

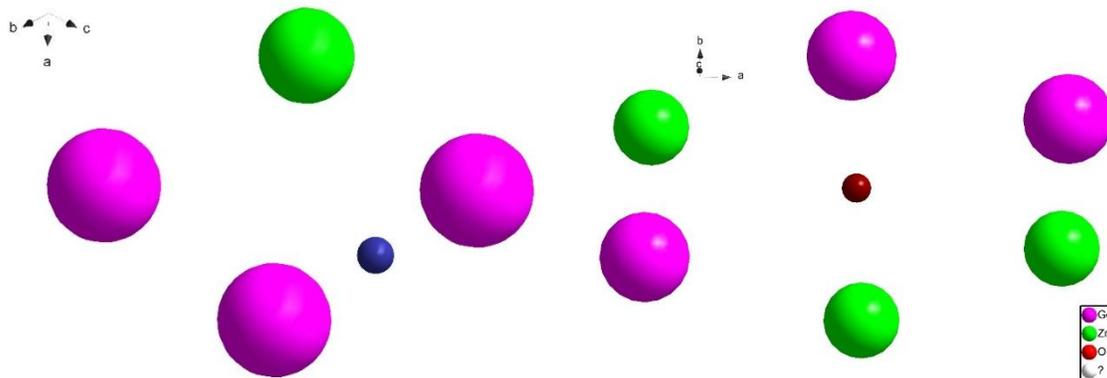


Figura 72. Intersticio presente entre dos átomos de gadolinio.

Figura 73. Intersticio presente entre un átomo de gadolinio y uno de zirconio.

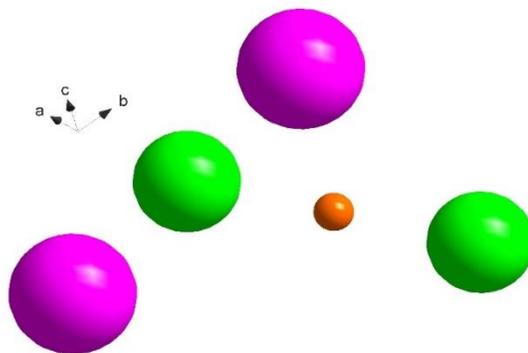


Figura 74. Intersticio presente entre dos átomos de zirconio.

Se llevaron a cabo tres mecanismos de difusión “intersticio-intersticio”, Las rutas de migración se muestran de manera ilustrativa en las *Figura 75, 76 y 78*. En la *Tabla 23* se indica el inicio y final de los recorridos de estas migraciones. Y los perfiles energéticos de migración en las *Figura 76, 77 y 79*.

Tabla 23. Datos de las migraciones de oxígeno intersticio-intersticio efectuadas en el compuesto $Gd_7Zr_7O_2$.

Migración	Inicio (Intersticio)			Final (Intersticio)			Distancia recorrida [Å]	Energía de migración [eV]
	x	y	z	x	y	z		
Int1-Int1	0.5000	0.3750	0.5000	0.5000	0.5000	0.3750	1.8611	1.3417
Int2-Int2	0.3750	0.2500	0.5000	0.3750	0.5000	0.2500	3.7222	2.1905
Int3-Int2	0.3750	0.2500	0.2500	0.3750	0.2500	0.5000	2.6320	5.8031

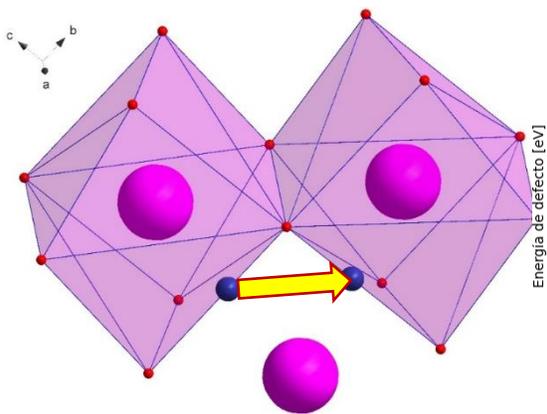


Figura 75. Migración “Int1-Int1” en la estructura pirocloro $G_2Zr_2O_7$

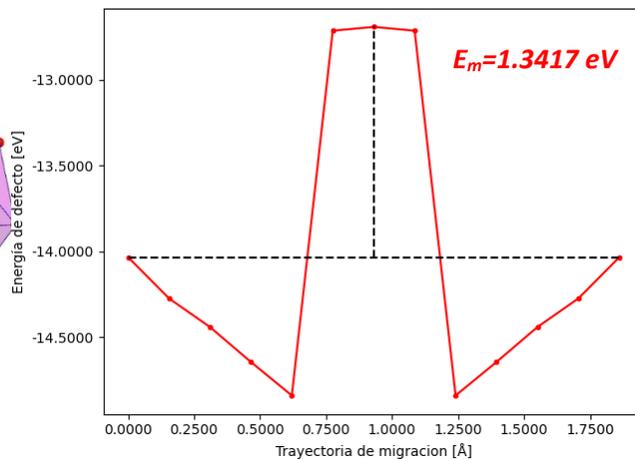


Figura 76. Perfil energético de migración “Int1-Int1”. Energía de migración de 1.3417 eV y distancia de 1.8611 Å.

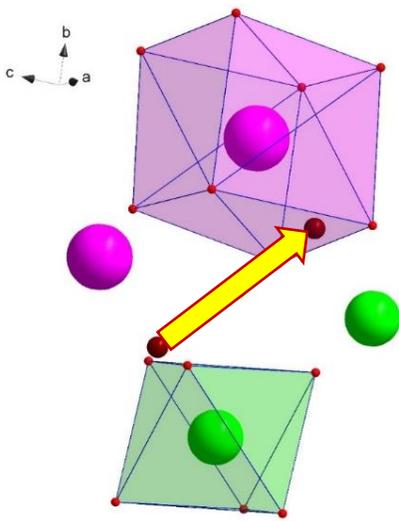


Figura 77. Migración "Int2-Int2" en la estructura pirocloro $G_2Zr_2O_7$

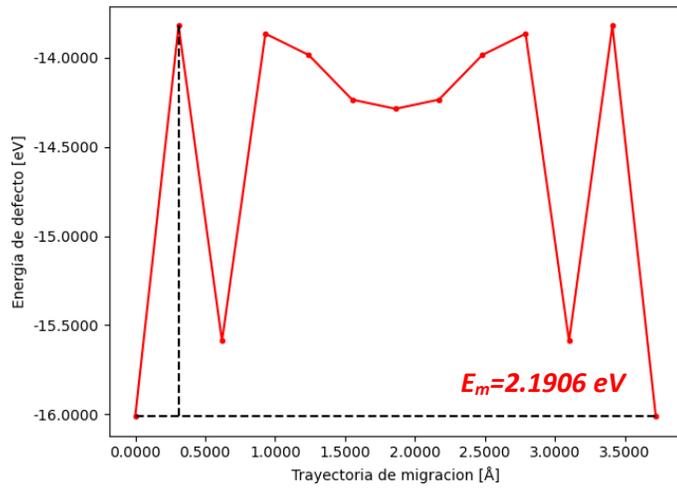


Figura 78. Perfil energético de migración "Int2-Int2". Energía de migración de 2.1906 eV y distancia de 3.7222 Å.

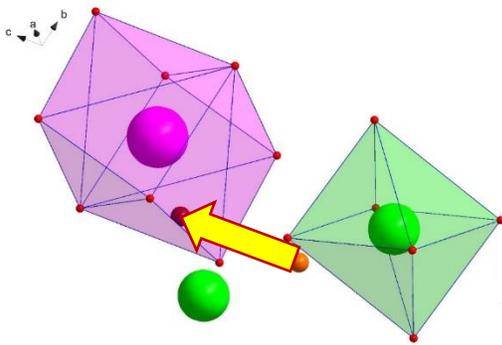


Figura 79. Migración "Int3-Int2" en la estructura pirocloro $G_2Zr_2O_7$

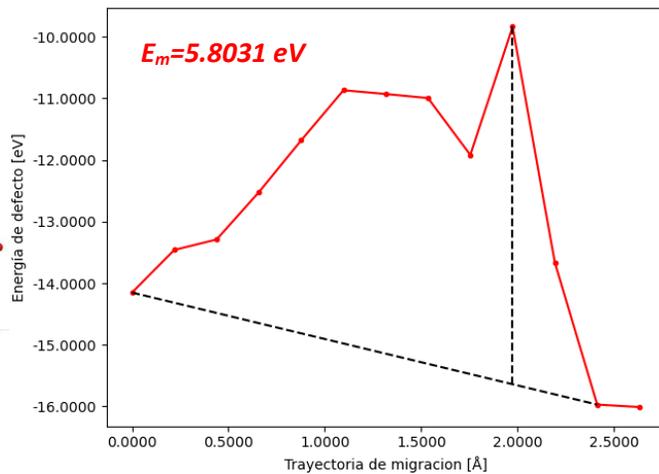


Figura 80. Perfil energético de migración "Int3-Int2". Energía de migración de 5.8031 eV y distancia de 2.6320 Å.

Nuevamente se vuelve a observar que en aquellas migraciones donde el recorrido va de un sitio a otro del mismo tipo el perfil obtenido es simétrico y de menor energía.

El perfil de la *Figura 76* muestra primero un descenso de energía seguido de un aumento brusco. De lo anterior podemos decir, que existe un punto en el recorrido “Int1-Int1” donde el oxígeno tiene una mayor estabilidad, este punto se encuentran a una distancia de 2.2371 Å del átomo central de gadolinio, es decir, a un valor similar de la distancia de enlace Gd – O (2.2371 Å) adjudicando así el porqué del comportamiento observado. Debido a la definición de la probabilidad de salto en donde E_m es la altura máxima de la barrera energética que el ion debe vencer para poder cambiar de un sitio de equilibrio a otro la energía de migración es de 1.3417eV. Por otro lado, en la *Figura 76* se muestra el diagrama del recorrido “Int2-Int2” con un perfil particular mostrado en la *Figura 77* donde en el punto medio del recorrido se ve un descenso de energía y este punto corresponde al sitio de un “hueco 2”

MIGRACIONES VACANCIA-INTERSTICIO DE OXÍGENO

En los mecanismos de difusión de oxígeno “vacancia-intersticio” el inicio del recorrido se planteó desde un vértice del poliedro de coordinación del gadolinio y/o zirconio donde inicialmente se encuentra un oxígeno propio de la red cristalina y termina en alguno de los tres sitios intersticiales. Se reportan de forma ilustrativa las migraciones lineales de menor energía en la *Figura 80*, *82* y *84* y sus respectivos perfiles de migración en las *Figura 81*, *83* y *85* y en la *Tabla 24* se indica la información de las coordenadas de inicio y final de cada recorrido.

Tabla 24. Datos de las migraciones de oxígeno vacancia-intersticio efectuadas en el compuesto Gd₇Zr₇O₂.

Migración	Inicio (Vacancia)			Final (Intersticio)			Distancia recorrida [Å]	Energía de migración [eV]
	x	y	z	x	y	z		
Vac1-Int2	0.4553	0.2500	0.2500	0.3750	0.2500	0.5000	2.7643	7.9760
Vac2-Int2	0.5000	0.2053	0.5000	0.3750	0.2500	0.5000	1.3977	1.5700
Vac2-Int1	0.5000	0.2053	0.5000	0.5000	0.3750	0.7500	3.1813	6.8640

Los perfiles de migración obtenidos tienen un comportamiento similar a los observados en las migraciones “Vacancia-Hueco” donde se sugiere que pertenecen a la mitad de una migración de vacancias de oxígeno pasando por los huecos como punto medio del recorrido, pero en este caso se da una trayectoria por los intersticios generados entre los cationes y observamos que los valores de energía de migración son muy similares en ambos casos. Poniendo especial atención en el caso de la migración “Vac2-Int2”, cuyo perfil corresponde al de la *Figura 83*, podemos ver que es la de menor energía de este apartado con un valor de 1.5700 eV, muy parecido al obtenido en las energías de migración curvas que van de un vértice del poliedro de coordinación a otros (ver páginas 75 y 76). En los tres casos de los recorridos de este apartado el sitio final de la trayectoria es en el punto medio de un átomo de gadolinio y uno de Zr, es decir, se corrobora que la migración curva es preferible en rutas de migración de vacancias de un vértice a otro en un poliedro de coordinación en el zirconato de gadolinio.

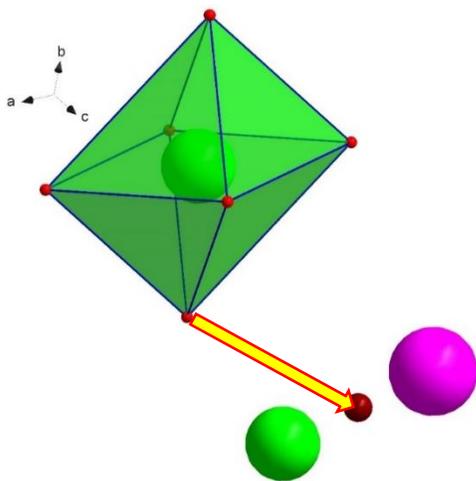


Figura 81. Migración “Vac1-Int2” en la estructura pirocloro $G_2Zr_2O_7$

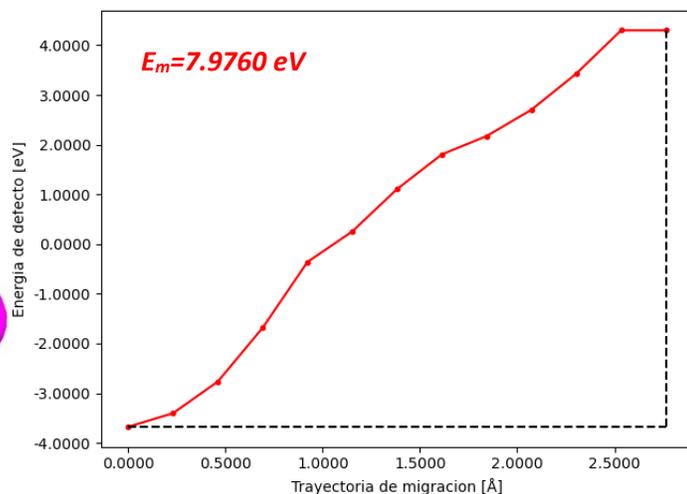


Figura 82. Perfil energético de migración “Vac1-Int2”. Energía de migración de 7.9760 eV y distancia de 2.7643 Å.

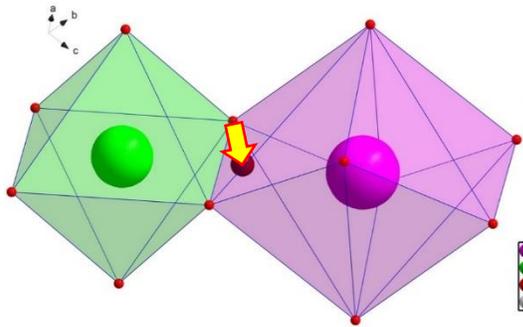


Figura 83. Migración “Vac2-Int2” en la estructura pirocloro $G_2Zr_2O_7$

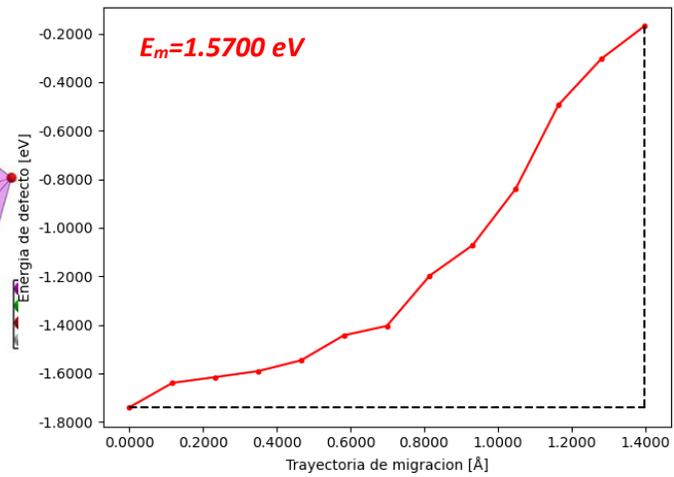


Figura 84. Perfil energético de migración “Vac2-Int2”. Energía de migración de 1.5700 eV y distancia de 1.3977 Å.

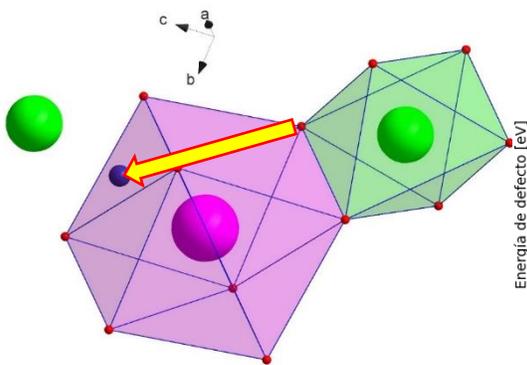


Figura 85. Migración “Vac2-Int1” en la estructura pirocloro $G_2Zr_2O_7$

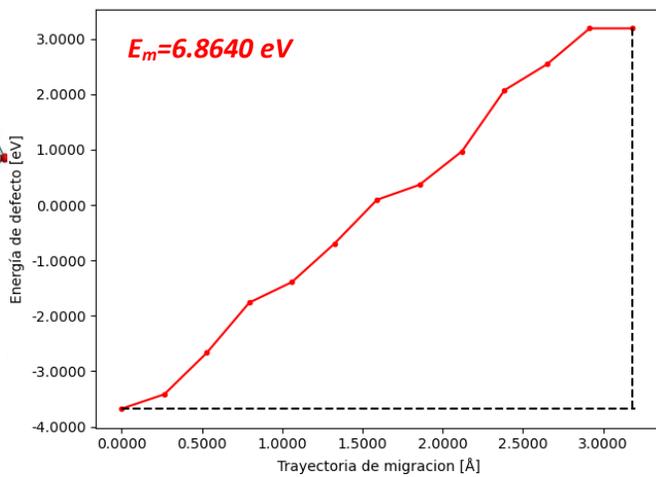


Figura 86. Perfil energético de migración “Vac2-Int1”. Energía de migración de 6.8640 eV y distancia de 3.1813 Å.

MIGRACIONES INTERSTICIO-HUECO DE OXÍGENO

Las migraciones de oxígeno denominadas “intersticio-hueco” cuentan con el punto de partida de la trayectoria en un intersticio y termina en un centro de los huecos de la estructura $Gd_2Zr_2O_7$. En las *Figura 88, 88, 90 y 92* se muestran imágenes de las migraciones en cuestión. Los perfiles de migración se visualizan en las *Figura 87, 89, 91 y 93* respectivamente. La *Tabla 25* indica la información de las coordenadas de inicio y final de cada recorrido.

Tabla 25. Datos de las migraciones de oxígeno vacancia-intersticio efectuadas en el compuesto $Gd_7Zr_7O_{21}$.

Migración	Inicio (Intersticio)			Final (hueco)			Distancia recorrida [Å]	Energía de migración [eV]
	x	y	z	x	y	z		
Int1-Hue2	0.5000	0.3750	0.5000	0.3750	0.3750	0.3750	1.8611	1.1928
Int2-Hue1	0.5000	0.3750	0.5000	0.2500	0.2500	0.2500	2.9427	4.6325
Int1-Hue1	0.3750	0.2500	0.5000	0.2500	0.2500	0.2500	3.9480	4.0430
Int3-Hue2	0.3750	0.2500	0.2500	0.3750	0.3750	0.3750	1.8611	2.0803

En la migración “Int1-Hue2” se observa el menor valor de energía en estas migraciones, la cual es casi una unidad menor que en la migración “Int3-Hue2” a pesar que ambos recorridos presentan la misma distancia de 1.8611 Å, esto puede atribuirse a que la interacción que sufre el anión de oxígeno es menor en la primera ruta ya que pasa entre dos gadolinios con una carga de 3+, en cambio en la ruta “Int3-Hue2” pasa por el intersticio donde hay dos cationes de zirconio 4+ generando una mayor atracción entre catión y anión. A su vez vemos que el perfil de migración de la *Figura 87* es más simétrico que el de la *Figura 94*, ya que en el primero, tanto el *intersticio 1* y el *hueco 2* son posiciones preferenciales para colocar intersticios de oxígeno, en cambio el perfil de la *Figura 94* revela ser la mitad de un recorrido “Int3-Int3” teniendo como punto medio la posición de un *hueco 2*. Por otra parte el perfil de energía de migración correspondiente a la *Figura 90* tiene el mayor valor de energía obtenida a pesar de no ser el de mayor distancia recorrida pero con un perfil un tanto simétrico caso contrario en el perfil de migración de la *Figura 92* que presenta la mayor distancia recorrida y pareciera semejante a aquellos perfiles que son la

mitad de una migración de oxígeno de una posición intersticial a otra equivalente pasando por un hueco, en este caso el *hueco 1*.

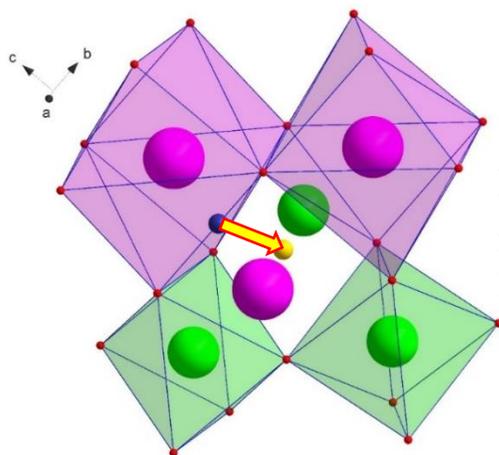


Figura 87. Migración "Int1-Hue2" en la estructura pirocloro $G_2Zr_2O_7$

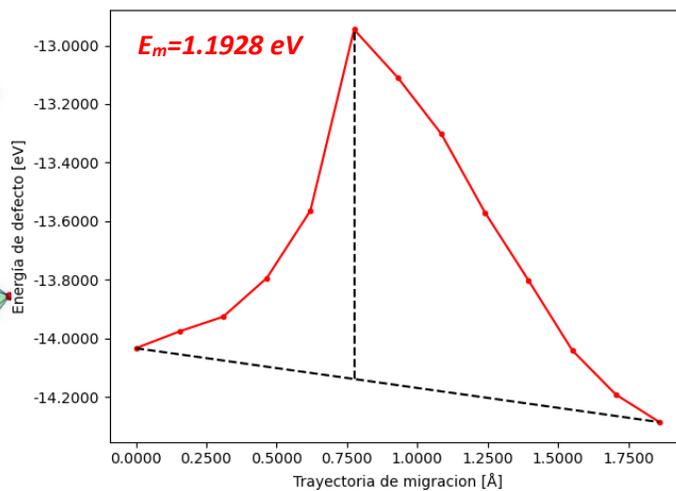


Figura 88. Perfil energético de migración "Int1-Hue2". Energía de migración de 1.1928 eV y distancia de 1.8611 Å

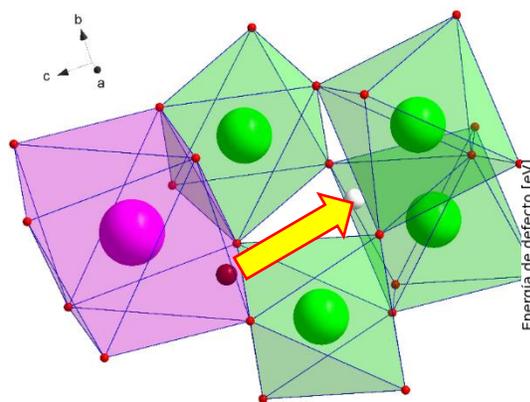


Figura 89. Migración "Int2-Hue1" en la estructura pirocloro $G_2Zr_2O_7$

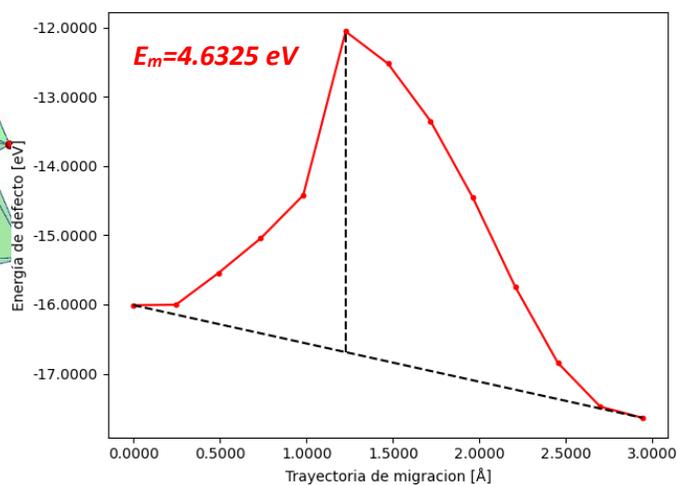


Figura 90. Perfil energético de migración "Int2-Hue1". Energía de migración de 4.6325 eV y distancia de 2.9427 Å.

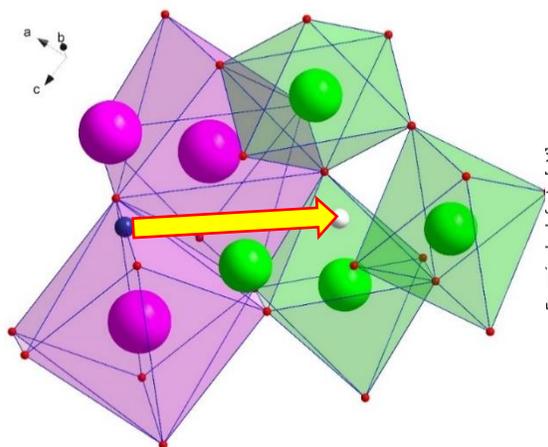


Figura 91. Migración "Int1-Hue1" en la estructura pirocloro $G_2Zr_2O_7$

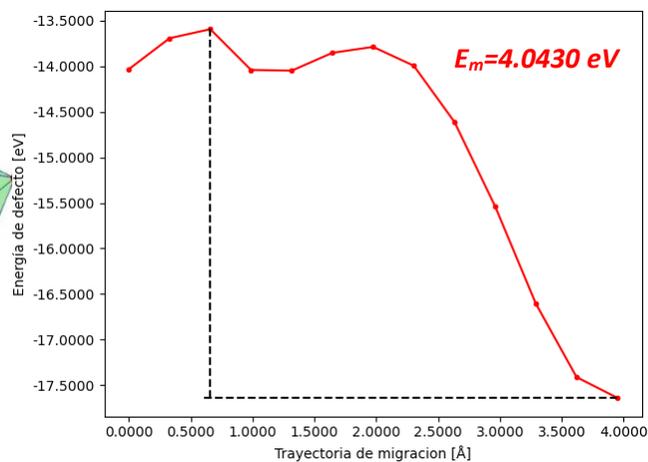


Figura 92. Perfil energético de migración "Int1-Hue1". Energía de migración de 4.0430 eV y distancia de 3.9480 Å.

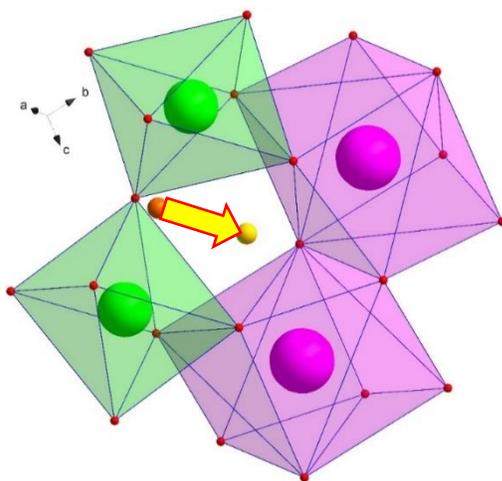


Figura 93. Migración "Int3-Hue2" en la estructura pirocloro $G_2Zr_2O_7$

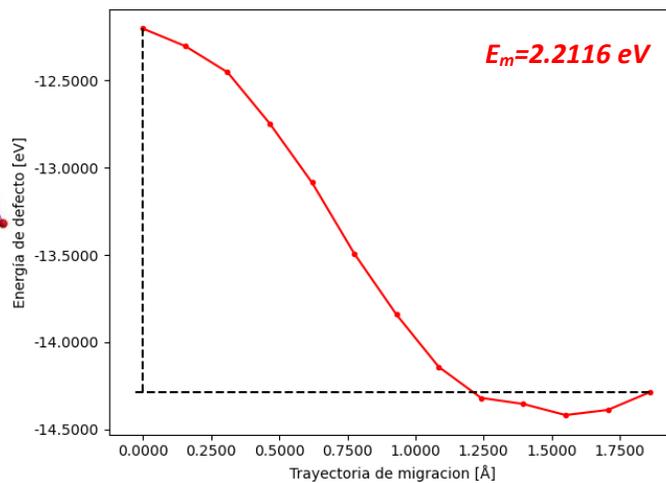


Figura 94. Perfil energético de migración "Int3-Hue2". Energía de migración de 2.2116 eV y distancia de 1.8611 Å.

El total de rutas de migración iónicas mostradas en este trabajo cubre los tipos de recorridos lineales posibles dentro de la estructura de zirconato de gadolinio mostrando que los de menor energía son aquellos que involucran las posiciones etiquetadas como huecos e intersticios, es decir, la migración del oxígeno se favorece por medio de los huecos generados entre los cationes y los huecos intrínsecos, y al tratarse de una migración por los poliedros de coordinación una trayectoria curva disminuye la energía de migración máxima al pasar en el punto medio que se genera entre los cationes (justo en posiciones elegidas para colocar intersticios) lo anterior nos indica que la presencia de defectos intersticiales de oxígeno beneficia la conductividad aniónica más que la generación de vacancias. Lo cual es congruente con el ya mencionado favorecimiento de defectos tipo Frenkel en el sistema y unido a la presencia de vacancias intrínsecas en la estructura, por lo que proponer el implemento de un dopaje sustitucional aliovalente de cationes Zr^{4+} O Gd^{3+} por otros de mayor número de oxidación mejoraría la migración aniónica en el sistema. En la *Tabla 26* se muestran los diferentes tipos de migraciones lineales que presentaron valores de menor energía, donde la migración “*poliedros*” es una migración representativa de todas aquellas que tienen el mismo valor de energía y distancia recorrida sobre la arista tanto del octaedro de zirconio y en el cubo irregular de gadolinio.

Tabla 26. Datos de las migraciones de oxígeno de menor energía efectuadas en el compuesto $Gd_7Zr_7O_{21}$.

Migración	Inicio (Intersticio)			Final (hueco)			Distancia recorrida [Å]	Energía de migración [eV]
	x	y	z	x	y	z		
Poliedros	0.2500	0.2500	0.0447	0.5000	0.2947	0.0000	2.7149	1.8312
Hue2-Hue2	0.3750	0.3750	0.3750	0.1250	0.1250	0.1250	3.7222	1.9621
Vac1-Hue1	0.4553	0.2500	0.2500	0.2500	0.2500	0.2500	2.1611	2.3024
Int1-Int1	0.5000	0.3750	0.5000	0.5000	0.5000	0.3750	1.8611	1.3417
Vac2-Int2	0.5000	0.2053	0.5000	0.3750	0.2500	0.5000	1.3977	1.5700
Int1-Hue2	0.5000	0.3750	0.5000	0.3750	0.3750	0.3750	1.8611	1.1928

DOPAJE ALIOVALENTE

Como pudo observarse en el apartado anterior la migración aniónica se lleva a cabo preferentemente a través de los intersticios presentes en la estructura del zirconato de gadolinio por lo que es conveniente efectuar un dopaje catiónico que genere la presencia de oxígenos intersticiales en el sistema. Para lograr dicha finalidad se escogieron como agentes dopantes a los cationes Ce^{4+} para sustituir al Gd^{3+} y al Ta^{5+} y Nb^{5+} para reemplazar al Zr^{4+} , los cuales debido a la carga que presentan y al radio iónico y número de coordinación similar a los cationes a sustituir son óptimos para genera la presencia de O^{2-} intersticiales en la red mejorando así la migración iónica. En la *Tabla 27* se reportan los valores de los radios iónicos del Gd^{3+} y el Zr^{4+} (Shannon & IUCr, 1976), así como los de las especies dopantes.

Tabla 27. Valores de los radios iónicos de los cationes del $Gd_2Zr_2O_7$ y las especies dopantes (Shannon & IUCr, 1976).

Catión a sustituir	Radio iónico [Å]	Catión sustituyente	Radio iónico [Å]
Gd^{3+}	1.053	Ce^{4+}	0.97
Zr^{4+}	0.72	Ta^{5+}	0.64
		Nb^{5+}	0.64

Mediante el método de dopaje por defecto puntual así como por el método de supercelda se busca comparar las energías de dopaje con la finalidad de ver cuál de ellas presenta el valor más bajo y en consecuencia conocer el dopaje más favorecido o más fácil de llevar a cabo.

Como el $Gd_2Zr_2O_7$ es un óxido sólido es necesario utilizar los óxidos correspondientes de los cationes que se busca incorporar a la celda y al igual que en la optimización del $Gd_2Zr_2O_7$ se escogieron los potenciales de Buckingham que mejor simularon a los parámetros de red del CeO_2 (Lewis & A Catlow, 1985), Ta_2O_5 (Pirovano et al., 2001) y Nb_2O_5 (Donnerberg et al., 1991) manteniendo los potenciales de interacción O-O utilizados para el zirconato de gadolinio. La *Tabla 28* muestra los potenciales de corto alcance empleados para cada óxido dopante empelado en este trabajo donde el número de cifras significativas mostradas son las obtenidas en la bibliografía.

Tabla 28. Parámetros de potenciales de corto alcance elegidos para los óxidos empleados como dopantes.

Interacción	A (eV)	ρ (Å)	C (eVÅ⁶)	Y(e)	K(eVÅ⁻²)
$Ce^{4+} - O^{2-}$	1017.4	0.3949	0	0	0
$Ta^{5+} - O^{2-}$	1996.3	0.346	15	0	0
$Nb^{5+} - O^{2-}$	1796.3	0.3459	0	0	0
$O^{2-} - O^{2-}$	22764.3	0.149	27.879	-2.240	74.92

Los parámetros de red reportados y optimizados de las celdas unitarias de los óxidos CeO₂ (Artini et al., 2015), Ta₂O₅ (Zibrov et al., 2000) y Nb₂O₅ (Laves et al., 1964) se indican en la Tabla 29 siguiendo los criterios de cifras significativas que en los resultados anteriores.

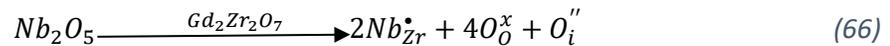
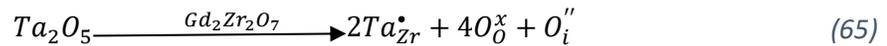
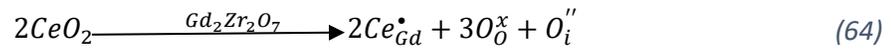
Tabla 29. Parámetros y energía de red de las estructuras optimizadas de los óxidos empleados como dopantes.

Parámetro	CeO₂		Ta₂O₅		Nb₂O₅	
	Valor reportado	Valor optimizado	Valor reportado	Valor optimizado	Valor reportado	Valor optimizado
a [Å]	5.4097	5.4624	12.7853	13.2656	12.7400	13.1552
b [Å]	5.4097	5.4624	4.8537	4.7770	4.8830	4.6867
c [Å]	5.4097	5.4624	5.5276	5.7016	5.5609	5.6249
V [Å³]	158.3141	162.9890	332.4457	339.6736	334.1215	331.7443
Z	4		4		4	
Sistema cristalino	Cúbico		Monoclínico		Monoclínico	
Grupo espacial	<i>Fm$\bar{3}$m</i> #227		<i>C2/C</i> #15		<i>C2/C</i> #15	
Energía de red por fórmula mínima [eV]	-102.6167		-317.8278		-322.5143	

Pese a los pocos potenciales reportados para el pentóxido de tántalo y el de niobio, se encontraron los adecuados para simular mejor las celdas reportadas para estos.

MÉTODO DE DEFECTO PUNTUAL

Los valores de energía de dopaje determinados por el método de defecto puntual o de Mott-Littleton requieren las ecuaciones mencionadas con anterioridad y representadas a continuación; en la *ecuación 64* el Ce^{4+} sustituye al Gd^{3+} y para el caso del Ta^{5+} y Nb^{5+} la *ecuación 65* y la *ecuación 66* respectivamente sustituyen al Zr^{4+} de tal manera que se produce un defecto intersticial de oxígeno, por cada dos cationes sustituidos en la red, para mantener el equilibrio de carga.



Para poder comparar los valores de energía de dopaje se eligieron las mismas posiciones de los cationes a sustituir, así como la posición del defecto intersticial de oxígeno O_i'' que se localizó en sitio de la vacancia intrínseca de zirconato de gadolinio. La *Tabla 30* muestra las coordenadas seleccionadas.

Tabla 30. Posiciones atómicas elegidas para efectuar los cálculos de dopaje.

Operación efectuada	Coordenadas atómicas		
	x	y	z
Ce por Gd	0.6250	0.6250	0.6250
	0.3750	0.3750	0.6250
Ta o Nb por Zr	0.1250	0.1250	0.1250
	0.3750	0.3750	0.1250
O_i''	0.2500	0.2500	0.2500

Se eligió la posición 0.2500, 0.2500, 0.2500 para colocar el defecto intersticial de oxígeno por ser la posición más favorecida para dicho fin de acuerdo con los valores de energía reportados en las gráficas de migración aniónica (es el punto de menor energía en los recorridos en los que está involucrado). En la *Tabla 31* se reporta la energía de dopaje obtenida empleando las *ecuaciones 67, 68 y 69* mediante el método de defecto puntual.

- **Energía de dopaje con CeO₂ (Defecto puntual)**

$$E_{dopaje} = \frac{1}{3}(2E_{Ce_{Gd}} + E_{O_i''} - 2E_{CeO_2}) \quad (67)$$

- **Energía de dopaje con Ta₂O₅ (Defecto puntual)**

$$E_{dopaje} = \frac{1}{3}(2E_{Ta_{Zr}} + E_{O_i''} - E_{Ta_2O_5}) \quad (68)$$

- **Energía de dopaje con Nb₂O₅ (Defecto puntual)**

$$E_{dopaje} = \frac{1}{3}(2E_{Nb_{Zr}} + E_{O_i''} - E_{Nb_2O_5}) \quad (69)$$

Tabla 31. Energía de dopaje en el sistema Gd₂Zr₂O₇ mediante el método de defecto puntual.

Dopante	Catión a sustituir	Energía de dopaje [eV]
Ce	Gd	77.8006
Ta	Zr	123.7785
Nb		128.4949

Se distingue en la *Tabla 31* que el dopaje más favorecido es aquél en donde se emplea el CeO₂ para sustituir posiciones de gadolinio dentro de la estructura cristalina con un valor

de energía de dopaje de 77.8006 eV, siendo la menor energía de los tres casos, en cambio al dopar con uno de los cationes de carga 5+ el valor de dopaje incrementa alrededor de 50 eV. Por otro lado analizando los casos donde se sustituye al catión zirconio se observa un ligero favorecimiento en la sustitución mediante óxido de tántalo.

MÉTODO DE SUPERCELDA

El otro método efectuado en la determinación de energía de dopaje es el método denominado de supercelda, donde a través del planteamiento de una celda unitaria de grupo espacial #1 con todos los parámetros de red y posiciones atómicas señaladas se busca modelar las sustituciones necesarias para efectuar el dopaje con los cationes ya seleccionados Ce^{4+} , Ta^{5+} y Nb^{5+} . Estos cationes pasan a ocupar posiciones de gadolinio y zirconio (como se mencionó en la (64, 65 y 66) para simular los defectos sustituciones y se agrega una posición atómica de más en las coordenadas de la vacancia intrínseca para modelar la generación del defecto intersticial.

Cada celda unitaria generada por este método está constituida por 8 fórmulas mínimas de zirconato de gadolinio, es decir, la fórmula en una celda unitaria es $\text{Gd}_{16}\text{Zr}_{16}\text{O}_{56}$ de la cual 48 oxígenos corresponden a los de tipo O1 y 8 del tipo O2. Las reacciones de formación de defectos indican la sustitución de dos cationes para producir un defecto intersticial de oxígeno. Al efectuar la sustitución de Ce por Gd en la celda de 1x1x1 se reformuló como $\text{Gd}_{14}\text{Ce}_2\text{Zr}_{16}\text{O}_{57}$ y en la sustitución de Ta y Nb por Zr se obtuvo $\text{Gd}_{16}\text{Zr}_{14}\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ y $\text{Gd}_{16}\text{Zr}_{14}\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ respectivamente y al dividir entre el número de fórmulas mínimas de 8 se obtiene $\text{Gd}_{1.75}\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_2\text{O}_{7.125}$, $\text{Gd}_{16}\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{7.125}$ y $\text{Gd}_{16}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{7.125}$.

Además de la celda de 1x1x1 se realizó la sustitución dos cationes en celdas de 2x1x1, 2x2x1 y 2x2x2, es decir 16, 32 y 64 fórmulas mínimas en cada caso como se refiere en las páginas 4 y 5, de manera que se tiene las siguientes formas de dopaje:

- Celda 2x1x1:

Son dos celdas unitarias las que conforman la supercelda con fórmula general $\text{Gd}_{32}\text{Zr}_{32}\text{O}_{112}$ cuando se encuentra sin dopar. Una vez efectuado el dopaje se tienen las fórmulas $\text{Gd}_{30}\text{Ce}_2\text{Zr}_{32}\text{O}_{113}$, $\text{Gd}_{32}\text{Zr}_{30}\text{Ta}_2\text{O}_{113}$ y $\text{Gd}_{32}\text{Zr}_{30}\text{Nb}_2\text{O}_{113}$ y al pasar a fórmula mínima respecto

al zirconato de gadolinio se obtienen las fórmulas $Gd_{1.875}Ce_{0.125}Zr_2O_{7.0625}$, $Gd_2Zr_{1.875}Ta_{0.125}O_{7.0625}$ y $Gd_2Zr_{1.875}Nb_{0.125}O_{7.0625}$

- Celda 2x2x1:

La componen cuatro celdas unitarias generando la fórmula $Gd_{64}Zr_{64}O_{224}$ que al dopar dan pie a $Gd_{62}Ce_2Zr_{64}O_{225}$, $Gd_{64}Zr_{62}Ta_2O_{225}$ y $Gd_{64}Zr_{62}Nb_2O_{225}$ y al obtener la fórmula mínima respecto al $Gd_2Zr_2O_7$ se consiguen las soluciones sólidas $Gd_{1.9375}Ce_{0.0625}Zr_2O_{7.03125}$, $Gd_2Zr_{1.9375}Ta_{0.0625}O_{7.03125}$ y $Gd_2Zr_{1.9375}Nb_{0.0625}O_{7.03125}$.

- Celda 2x2x2:

Ocho celdas unitarias forman esta supercelda con formula general $Gd_{128}Zr_{128}O_{448}$, y al dopar con los cationes elegidos pasan a ser $Gd_{126}Ce_2Zr_{128}O_{449}$, $Gd_{128}Zr_{126}Ta_2O_{449}$ y $Gd_{128}Zr_{126}Nb_2O_{449}$, por la tanto les corresponde la fórmula mínima referenciada al zirconado de gadolinio se obtiene $Gd_{1.96875}Ce_{0.03125}Zr_2O_{7.015625}$, $Gd_2Zr_{1.96875}Ta_{0.03125}O_{7.015625}$ y $Gd_2Zr_{1.96875}Nb_{0.03125}O_{7.015625}$.

Las posiciones de sustitución catiónica se eligieron de manera aleatoria, pero en el caso de la sustitución de Nb por Zr y en la de Ta por Zr se consideró que fuera en las mismas posiciones atómicas para tener una comparación más acorde entre ambas celdas, además se optó colocar el defecto intersticial de oxígeno en posiciones de los huecos intrínsecos debido a que se observó en las migraciones aniónica que es el sitio más favorecido energéticamente para contener el anión en cuestión. La *Tabla 32* indica las posiciones de los defectos en las supercelda donde la posición de O_i'' es el mismo para los tres casos de cada supercelda.

Como se vio en la *Tabla 11* de la página 65 la energía de red de la estructura sin dopar por unidad fórmula es de -356.0131 eV y este valor junto con la energía de la celda con defectos permiten obtener la energía de sustitución. La *Tabla 33* muestra la energía de red por unidad formula del compuesto dopado a diferentes proporciones

La energía de sustitución en las superceldas obtenida mediante la *ecuación 70* se presenta en la *Tabla 34*.

$$E_{sustitución} = E_{red\ con\ defectos} - E_{red\ ideal}$$

(70)

Tabla 32. Posiciones atómicas de los defectos puntuales en las superceldas 1x1x1, 2x1x1, 2x2x1 y 2x2x2.

Supercelda	Fórmula mínima	Defecto	Coordenadas atómicas		
			x	y	z
1x1x1	$Gd_{1.75}Ce_{0.25}Zr_2O_{7.125}$	Ce por Gd	0.6250	0.6250	0.6250
			0.3750	0.3750	0.6250
	$Gd_2Zr_{1.75}Ta_{0.25}O_{7.125}$	Ta por Zr	0.1250	0.1250	0.1250
			0.3750	0.3750	0.1250
	$Gd_2Zr_{1.75}Nb_{0.25}O_{7.125}$	Nb por Zr	0.1250	0.1250	0.1250
			0.3750	0.3750	0.1250
	_____	O_i''	0.2500	0.2500	0.2500
	2x1x1	$Gd_{1.875}Ce_{0.125}Zr_2O_{7.0625}$	Ce por Gd	0.8125	0.6250
0.6875				0.3750	0.6250
$Gd_2Zr_{1.875}Ta_{0.125}O_{7.0625}$		Ta por Zr	0.5625	0.1250	0.1250
			0.6875	0.3750	0.1250
$Gd_2Zr_{1.875}Nb_{0.125}O_{7.0625}$		Nb por Zr	0.5625	0.1250	0.1250
			0.6825	0.3750	0.1250
_____		O_i''	0.6250	0.2500	0.2500
2x2x1		$Gd_{1.9375}Ce_{0.0625}Zr_2O_{7.03125}$	Ce por Gd	0.8125	0.8125
	0.6875			0.6875	0.6250
	$Gd_2Zr_{1.9375}Ta_{0.0625}O_{7.03125}$	Ta por Zr	0.5625	0.5625	0.1250
			0.6875	0.6875	0.1250
	$Gd_2Zr_{1.9375}Nb_{0.0625}O_{7.03125}$	Nb por Zr	0.5625	0.5625	0.1250
			0.6825	0.6875	0.1250
	_____	O_i''	0.6250	0.6250	0.2500
	2x2x2	$Gd_{1.96875}Ce_{0.03125}Zr_2O_{7.015625}$	Ce por Gd	0.8125	0.8125
0.6875				0.6875	0.8125
$Gd_2Zr_{1.96875}Ta_{0.03125}O_{7.015625}$		Ta por Zr	0.5625	0.5625	0.5625
			0.6875	0.6875	0.5625
$Gd_2Zr_{1.96875}Nb_{0.03125}O_{7.015625}$		Nb por Zr	0.5625	0.5625	0.5625
			0.6825	0.6875	0.5625
_____		O_i''	0.6250	0.6250	0.6250

Tabla 33. Energía de red por unidad fórmula de los compuestos dopados de las superceldas 1x1x1, 2x1x1, 2x2x1 y 2x2x2.

Supercelda	Fórmula mínima	Volumen de supercelda [Å ³]	Energía de red por fórmula mínima[eV]
1x1x1	Gd _{1.75} Ce _{0.25} Zr ₂ O _{7.125}	1182.2954	-347.2858
	Gd ₂ Zr _{1.75} Ta _{0.25} O _{7.125}	1179.3680	-348.3203
	Gd ₂ Zr _{1.75} Nb _{0.25} O _{7.125}	1184.1014	-343.0928
2x1x1	Gd _{1.875} Ce _{0.125} Zr ₂ O _{7.0625}	2372.2535	-349.2408
	Gd ₂ Zr _{1.875} Ta _{0.125} O _{7.0625}	2370.5836	-350.2700
	Gd ₂ Zr _{1.875} Nb _{0.125} O _{7.0625}	2370.9937	-345.0687
2x2x1	Gd _{1.9375} Ce _{0.0625} Zr ₂ O _{7.03125}	4744.5645	-351.8564
	Gd ₂ Zr _{1.9375} Ta _{0.0625} O _{7.03125}	4741.1469	-351.1548
	Gd ₂ Zr _{1.9375} Nb _{0.0625} O _{7.03125}	4741.9873	-345.1508
2x2x2	Gd _{1.96875} Ce _{0.03125} Zr ₂ O _{7.015625}	9488.9464	-352.8981
	Gd ₂ Zr _{1.96875} Ta _{0.03125} O _{7.015625}	9489.6397	-352.4051
	Gd ₂ Zr _{1.96875} Nb _{0.03125} O _{7.015625}	9479.4779	-346.8746

Tabla 34. Energía de sustitución por unidad fórmula de los compuestos dopados de las superceldas 1x1x1, 2x1x1, 2x2x1 y 2x2x2.

Supercelda	Fórmula mínima	Energía de sustitución [eV]
1x1x1	Gd _{1.75} Ce _{0.25} Zr ₂ O _{7.125}	8.7273
	Gd ₂ Zr _{1.75} Ta _{0.25} O _{7.125}	7.6928
	Gd ₂ Zr _{1.75} Nb _{0.25} O _{7.125}	12.9203
2x1x1	Gd _{1.875} Ce _{0.125} Zr ₂ O _{7.0625}	6.7724
	Gd ₂ Zr _{1.875} Ta _{0.125} O _{7.0625}	5.7431
	Gd ₂ Zr _{1.875} Nb _{0.125} O _{7.0625}	10.9444
2x2x1	Gd _{1.9375} Ce _{0.0625} Zr ₂ O _{7.03125}	4.1567
	Gd ₂ Zr _{1.9375} Ta _{0.0625} O _{7.03125}	4.8584
	Gd ₂ Zr _{1.9375} Nb _{0.0625} O _{7.03125}	10.8623
2x2x2	Gd _{1.96875} Ce _{0.03125} Zr ₂ O _{7.015625}	3.1150
	Gd ₂ Zr _{1.96875} Ta _{0.03125} O _{7.015625}	3.6080
	Gd ₂ Zr _{1.96875} Nb _{0.03125} O _{7.015625}	9.1385

Al igual que en el método de defecto puntal se contempla el favorecimiento de sustituir átomos de Gd por Ce y se observa que al disminuir la concentración del dopante la energía requerida es menor.

Una vez calculada la energía de sustitución se indica la energía de dopaje para cada supercelda en la Tabla 35 de acuerdo a las ecuaciones 71, 72 y 73 como se vio en la página 60.

- **Energía de dopaje con CeO₂ (Supercelda)**

$$E_{dopaje} = E_{Sustitución} - 2E_{CeO_2}$$

(74)

- **Energía de dopaje con Ta₂O₅ (Supercelda)**

$$E_{dopaje} = E_{Sustitución} - E_{Ta_2O_5}$$

(75)

- **Energía de dopaje con Nb₂O₅ (Supercelda)**

$$E_{dopaje} = E_{Sustitución} - E_{Nb_2O_5}$$

(76)

Tabla 35. Energía de dopaje por unidad fórmula de las superceldas 1x1x1, 2x1x1, 2x2x1 y 2x2x2.

Supercelda	Fórmula mínima	Energía de dopaje [eV]
1x1x1	Gd _{1.75} Ce _{0.25} Zr ₂ O _{7.125}	213.9608
	Gd ₂ Zr _{1.75} Ta _{0.25} O _{7.125}	325.5206
	Gd ₂ Zr _{1.75} Nb _{0.25} O _{7.125}	335.4346
2x1x1	Gd _{1.875} Ce _{0.125} Zr ₂ O _{7.0625}	212.0058
	Gd ₂ Zr _{1.875} Ta _{0.125} O _{7.0625}	323.5708
	Gd ₂ Zr _{1.875} Nb _{0.125} O _{7.0625}	333.4587
2x2x1	Gd _{1.9375} Ce _{0.0625} Zr ₂ O _{7.03125}	209.3902
	Gd ₂ Zr _{1.9375} Ta _{0.0625} O _{7.03125}	322.6861
	Gd ₂ Zr _{1.9375} Nb _{0.0625} O _{7.03125}	333.3766
2x2x2	Gd _{1.96875} Ce _{0.03125} Zr ₂ O _{7.015625}	208.3485
	Gd ₂ Zr _{1.96875} Ta _{0.03125} O _{7.015625}	321.4358
	Gd ₂ Zr _{1.96875} Nb _{0.03125} O _{7.015625}	331.6528

Con las energías de dopaje se confirma de manera general que es preferible efectuar un dopaje sustitucional de átomos de zirconio empelando dióxido de cerio, ya que la energía obtenida es menor a las observas en el dopaje con Nb y Ta para sustituir átomos de gadolinio.

Al aumentar el tamaño de la celda disminuyen ligeramente las energías de sustitución y dopaje, es decir, que al decrecer la concentración de dopante las superceldas se asemejan más a la celda cristalina ideal y por lo tanto se requiere menor energía. En la *Figura 95* se muestra el comportamiento de la energía de red en función de la cantidad de dopante relativo en las superceldas y en la *Figura 96* la energía de dopaje respecto al volumen.

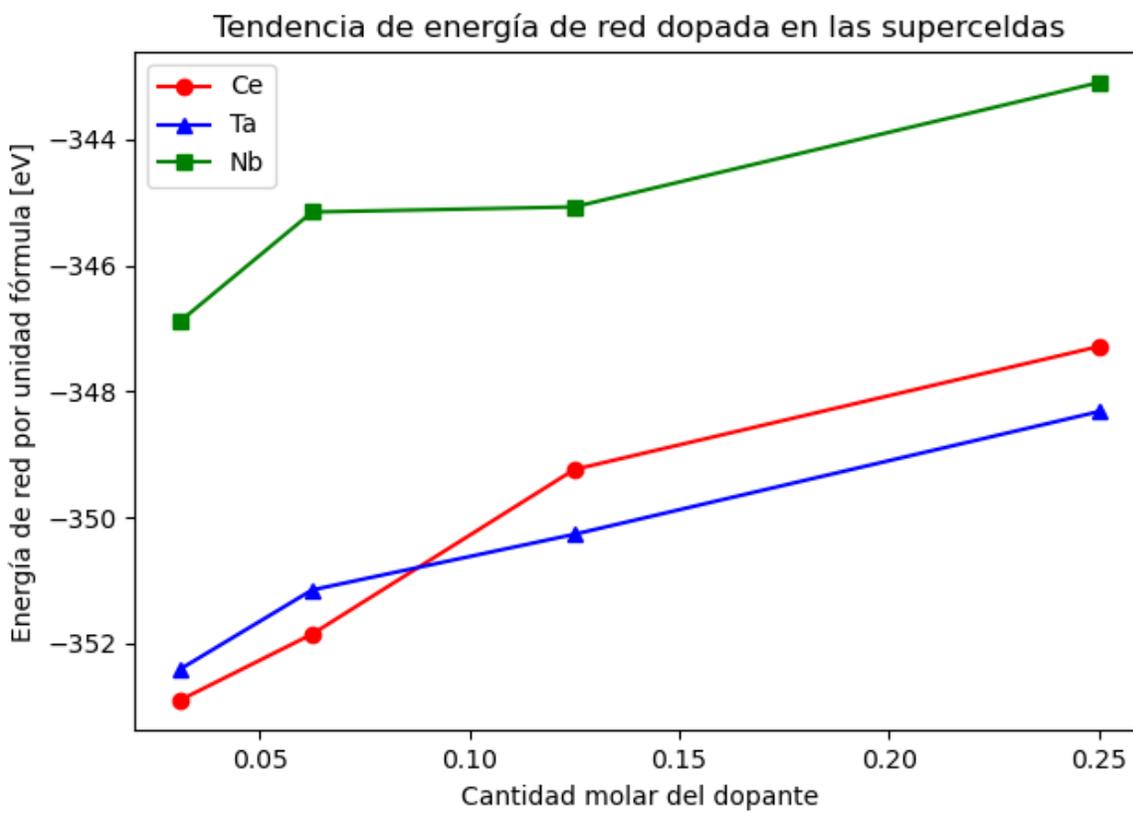


Figura 95 Comportamiento de la energía de red de los compuestos dopados en función de la cantidad molar de dopante en las superceldas por unidad fórmula.

De forma gráfica es apreciable que a pesar de que la energía de red es menor empleando tántalo (*Figura 95*) como dopante a cantidades de 0.25 y 0.125 molar, la energía de dopaje es 100 unidades más baja en todas las superceldas cuando se utiliza cerio como agente sustitucional (*Figura 96*). Lo anterior se debe en gran medida a los términos que tienen las ecuaciones de dopaje y a los valores de energía de red de cada óxido dopante, es decir, es más difícil la ruptura de la red cristalina de Ta_2O_5 y Nb_2O_5 para incorporar los cationes a la celda de zirconato de gadolinio, mientras que el CeO_2 al tener un valor de energía de formación menos negativo (ver *Tabla 29*) es más fácil romper la red del óxido e integrarse al $Gd_2Zr_2O_7$. Sin embargo al analizar el dopaje de cada catión de manera aislada se observa que la energía requerida varía poco considerando que el volumen se duplica al pasar de una celda a otra y esto puede deberse a que en el método de supercelda cuando la concentración de defectos es baja la celda ideal se asemeja a la que tiene sitios atómicos sustituidos ya que no se indica donde se generaron esos defectos sustitucionales e intersticiales sino que desde el inicio son parte de la red, por lo que un mejor resultado es

el obtenido por el método de defecto puntal, que es un modelo a dilución infinita donde sí se toma en cuenta la contribución energética de todos los defectos que intervienen.

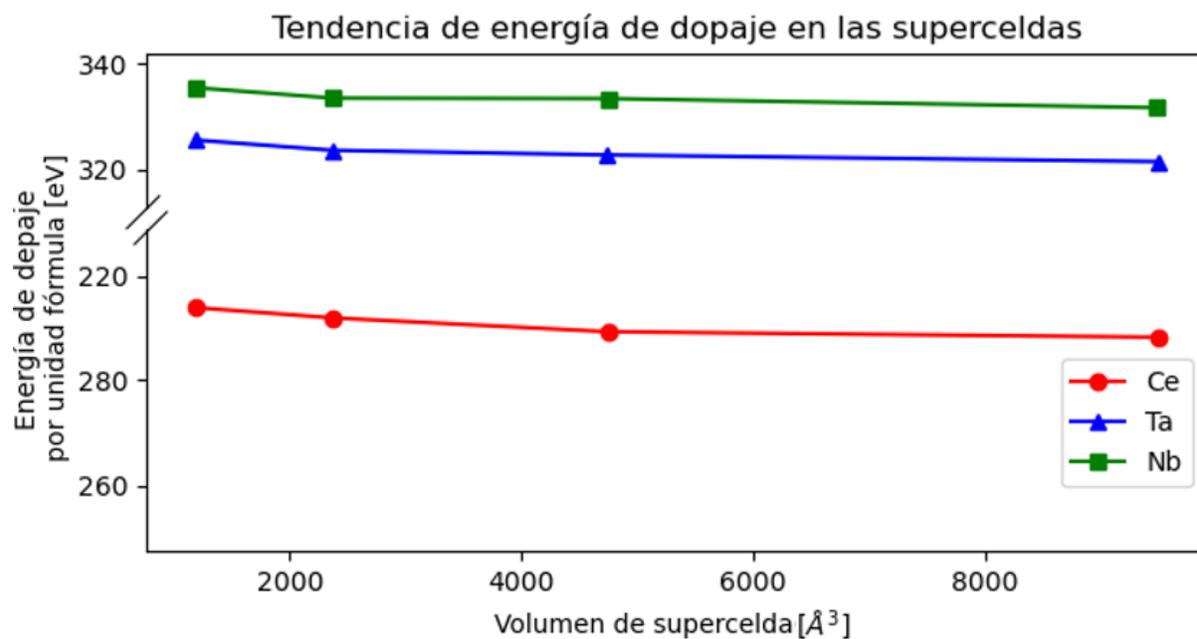


Figura 96. Comportamiento de la energía de dopaje en función del volumen de las superceldas por unidad fórmula.

CONCLUSIONES

Mediante el empleo de simulaciones atomísticas fue posible determinar las diferentes rutas de migración del ion oxígeno dentro de la estructura del compuesto $Gd_2Zr_2O_7$ así como la energía de la barrera energética a vencer para llevar a cabo dicha migración. Teniendo resultados que indican que el óxido de zirconato puede ser empleado como un potencial electrolito sólido que mejorara sus propiedades de conductividad iónica a través del dopaje de cationes con un numero de valencia mayor a los cationes del compuesto puro. Y todo esto sin necesidad de efectuar trabajo experimental que implique el gastar reactivos químicos.

Se obtuvieron los potenciales de interacción iónica apropiados para simular la estructura pirocloro lo más parecida a la reportada de manera experimental del compuesto $Gd_2Zr_2O_7$ que permitió determinar la energía de red por formula mínima con valor de -356.0131 eV.

Los radios de la zona 1 y 2a adecuados en el modelo de Mott-Littleton que permiten un cálculo de energía de defectos óptimo en el compuesto $Gd_2Zr_2O_7$ son de 17 y 34 Å respectivamente.

Se observa que los defectos Frenkel de oxígeno son lo que predominan en la estructura cristalina del zirconato de gadolinio con una energía de formación de 3.7906 eV para el O1 y 4.6982 eV para el O2. El defecto tipo Schottky es menos favorecido con una energía de formación de 5.5691 eV.

Las migraciones de oxígeno en la estructura del $Gd_2Zr_2O_7$ se favorecen a través de los huecos intrínsecos y los huecos formados entre dos cationes de Gd^{3+} o entre un catión de Gd^{3+} y uno de Zr^{4+} , mientras que al pasar por el espacio entre dos cationes de Zr^{4+} se requiere un gasto energético mayor. La ruta de migración de menor energía es la denominada "Int1-Hue2" con un valor de 1.1928 eV y una distancia recorrida de 1.8611 Å. En cuanto a migraciones de vacancias de O^{2-} se favorecen mediante una trayectoria curva que pase justo entre dos cationes con las características mencionadas.

Los valores de energía de migración y el favorecimiento de los defectos tipo Frenkel de oxígeno señalan la posibilidad del zirconato de gadolinio como un compuesto cristalino a considerar como un electrolito sólido empleado en diferentes dispositivos. Los defectos Frenkel alientan a efectuar dopajes aliovalentes con cationes de mayor número de oxidación que el Gd^{3+} y Zr^{4+} para generar defectos intersticiales de oxígeno aumentando así la migración aniónica en las cavidades de la estructura cristalina.

El dopaje con CeO_2 sustituyendo posiciones de Gd^{3+} por Ce^{4+} se ve favorecido frente a los compuestos Ta_2O_5 y Nb_2O_5 en la sustitución del Zr^{4+} . Tanto por el método de supercelda como por el de defecto puntual se obtuvo una preferencia de dopaje con CeO_2 , en el primer método la concentración de defectos es elevada al igual que los valores de energía de dopaje obtenidos, mientras que por el método de defecto puntual al considerar los defectos formados a dilución infinita la energía es menor.

ANEXO A

Tabla 36. Los 230 grupos espaciales clasificados por sistemas cristalinos

Sistema	Grupo Puntual	Grupo espacial
Triclínico	1	$P1$
	$\bar{1}$	$P\bar{1}$
Monoclínico	2	$P2, P2_1, C2$
	m	Pm, Pc, Cm, Cc
	$2/m$	$P2/m, P2_1/m, C2/m, P2/c, P2_1/c, C2/c$
Ortorrómbico	222	$P222, P222_1, P2_12_12, P2_12_12_1, C222_1, C222, F222, I222, I2_12_12_1$
	$2mm$	$Pmm2, Pmc2_1, Pcc2, Pma2_1, Pca21, Pnc2_1, Pmn2_1, Pba2, Pna2_1, Pnn2, Cmm2, Cmc2_1, Ccc2, Amm2, Abm2, Ama2, Aba2, Fmm2, Fdd2, Imm2, Iba2, Ima2$
	mmm	$Pbnm, Pmmm, Pnnn, Pccm, Pban, Pmma, Pnna, Pmna, Pcca, Pbam, Pccn, Pbcm, Pnnm, Pmmn, Pbcn, Pbca, Pnma, Cmcm, Cmca, Cmmm, Ccm, Cmma, Cca, Fmmm, Fdd, Immm, Ibam, Ibca, Imma$
Tetragonal	4	$P4, P4_1, P4_2, P4_3, I4, I4_1$
	$\bar{4}$	$P\bar{4}, I\bar{4}$
	$4/m$	$P4/m, P4_2/m, P4/n, P4_2/n, I4/m, I4_1/a$
	4222	$P422, P4_212, P4_122, P4_12_12, P4_222, P4_22_12, P4_322, P4_32_12, I422, I4_222$
	$4mm$	$P4mm, P4bm, P4_2cm, P4_2nm, P4cc, P4nc, P4_2mc, P4_2bc, I4mm, I4cm, I4_1md, I4_1cd$
	$\bar{4}m$	$P\bar{4}2m, P\bar{4}c, P\bar{4}2_1m, P\bar{4}2_1c, P\bar{4}2m, P\bar{4}c2, P\bar{4}b2, P\bar{4}n2, I\bar{4}m2, I\bar{4}c2, I\bar{4}2m, I\bar{4}2d$
	$4/mmm$	$P4/mmm, P4/mcc, P4/nbm, P4/nnc, P4/mbm, P4/mnc, P4/nmm, P4/ncc, P4/2mcm, P4_2mmc, P4_2/nbc, P4_2/nnm, P4_2/mbc, P4_2/mmm, P4_2/nmc, P4_2/ncm, I4/mmm, I4/mcm, I4_1/amd, I4_1acd$
Trigonal	$\bar{3}$	$P3, P3_1, P3_2, R3$
	$\bar{3}$	$P\bar{3}, R\bar{3}$
	$\bar{3}2$	$P312, P321, P3_112, P3_121, P3_212, P3_221, R32$
	$3m$	$P3m1, P31m, P3c1, P31c, R3m, R3c$
	$\bar{3}m$	$P\bar{3}1m, P\bar{3}1c, P\bar{3}m1, P\bar{3}c1, R\bar{3}m, R\bar{3}c$

Sistema	Grupo Puntual	Grupo espacial
Triclínico	6	$P6, P6_1, P6_2, P6_3, P6_4, P6_5$
	$\bar{6}$	$P\bar{6}$
	$6/m$	$P6/m, P6_3/m$
	$\underline{622}$	$P622, P6_122, P6_222, P6_322, P6_422, P6_522$
	$6mm$	$P6mm, P6cc, P6_30cm, P6_3mc$
	$\bar{6}m$	$P\bar{6}m2, P\bar{6}c2, P\bar{6}2m, P\bar{6}2c$
	$6/mmm$	$P6/mmm, P6/mcc, P6_3/mcm, P6_3/mmc$
Cúbico	$\underline{233}$	$P23, F23, I23, P2_13, I2_13$
	$m\bar{3}$	$Pm\bar{3}, Pn\bar{3}, Fm\bar{3}, Fd\bar{3}, Im\bar{3}, Pa\bar{3}, Ia\bar{3}$
	$\underline{432}$	$P432, P4_232, F432, F4_132, I432, P4_332, P4_132, I4_132$
	$\bar{4}3m$	$P\bar{4}3m, F\bar{4}3, I\bar{4}3m, P4_3n, F\bar{4}3c, I\bar{4}3d$
	$m\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m, Pn\bar{3}n, Pm\bar{3}n, Pn\bar{3}m, Fm\bar{3}m, Fm\bar{3}c, Fd\bar{3}m, Fd\bar{3}c, Im\bar{3}m, Ia\bar{3}d$

ANEXO B

Tabla 37. Energía, tiempo de cálculo y número de iones en función del radio de la región 2 en la vacancia de O1 con la región 1a de 17 Å.

Radio de la región R2	Número de iones (R2)	Energía [eV]	Tiempo de cálculo [s]
18	448	19.5378425	118.617
19	984	19.5534929	121.278
20	1620	19.5552168	125.994
21	2270	19.5546505	128.788
22	2936	19.5549614	133.395
23	3776	19.5546735	137.621
24	4596	19.5548134	148.692
25	5562	19.5548675	148.096
26	6498	19.5548056	155.776
27	7670	19.5548074	161.481
28	8806	19.5548123	167.438
29	10064	19.5548054	174.678
30	11320	19.5547917	184.618
31	12822	19.5548169	186.905
32	14392	19.5548019	196.122
33	16120	19.554805	200.858

34	17710	19.5548053	215.338
35	19610	19.554807	238.628
36	21546	19.5548042	230.458
37	23504	19.5548063	243.174
38	25964	19.5548063	272.356
39	28158	19.5548044	266.305
40	30508	19.5548079	279.773
41	32936	19.5548062	299.790
42	35838	19.5548055	301.719
43	38606	19.5548069	315.711
44	41470	19.5548069	332.565
45	44556	19.5548048	349.927
46	47760	19.5548067	396.303
47	51058	19.5548062	385.542
48	54656	19.5548056	402.778
49	58282	19.5548063	423.311
50	62176	19.5548062	479.014
51	65980	19.554806	502.876
52	70008	19.5548062	487.440
53	74368	19.5548065	518.936
54	78900	19.5548059	542.454
55	83412	19.5548063	561.414
56	88150	19.5548063	588.228
57	93248	19.554806	622.126
58	98090	19.5548061	644.856
59	103524	19.5548061	680.701
60	109000	19.554806	718.220
61	114854	19.5548062	746.813
62	120658	19.5548062	776.290
63	126564	19.5548061	818.347
64	133120	19.5548061	848.367
65	139172	19.5548062	881.850
66	146116	19.554806	936.218
67	152702	19.5548061	965.036
68	160080	19.5548062	1009.928
69	167182	19.5548061	1057.999
70	174988	19.5548061	1105.714

Tabla 38 Energía, tiempo de cálculo y número de iones en función del radio de la región 2 en la vacancia de O2 con la región 1a de 17 Å.

Radio de la región R2	Número de iones (R2)	Energía [eV]	Tiempo de cálculo [s]
18	468	21.3563400	14.119
19	964	21.3685209	14.891
20	1564	21.3697911	15.565
21	2252	21.3700654	16.313
22	2924	21.370153	17.134
23	3760	21.3700786	18.226
24	4624	21.3699166	19.322
25	5512	21.3701583	20.267
26	6428	21.3699723	21.335
27	7616	21.3700465	22.794
28	8828	21.3700483	24.105
29	9968	21.3700488	25.449
30	11436	21.3700327	27.144
31	12780	21.3700369	28.947
32	14372	21.3700357	30.772
33	16100	21.3700354	32.895
34	17684	21.3700374	34.594
35	19560	21.370030	36.818
36	21600	21.3700271	39.585
37	23644	21.3700364	42.158
38	25900	21.3700318	44.314
39	28172	21.3700292	46.957
40	30500	21.3700301	50.277
41	32936	21.3700303	52.627
42	35860	21.3700286	56.942
43	38656	21.3700306	60.723
44	41444	21.3700321	63.298
45	44420	21.3700296	73.333
46	47852	21.3700315	72.827
47	51284	21.3700309	77.201
48	54492	21.3700291	87.050
49	58344	21.3700316	86.783
50	61992	21.3700310	92.279
51	66104	21.3700307	96.868
52	70064	21.3700308	111.380

53	74412	21.3700301	108.558
54	79032	21.3700305	116.291
55	83224	21.3700309	132.274
56	88084	21.370031	128.960
57	93380	21.3700303	136.260
58	98120	21.3700307	138.751
59	103580	21.3700306	146.554
60	109108	21.3700305	156.285
61	114952	21.3700306	165.780
62	121208	21.3700309	175.220
63	126656	21.3700306	187.214
64	133184	21.3700307	193.602
65	139232	21.3700306	202.604
66	146252	21.3700306	217.835
67	152772	21.3700306	229.972
68	160152	21.3700307	238.661
69	167420	21.3700307	256.119
70	174728	21.3700306	274.217

REFERENCIAS

- (IUPAC), I. U. of P. and A. C. (2005). Nomenclature of Inorganic Chemicals – IUPAC Recommendations. *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC): Nomenclature of Inorganic Chemicals – IUPAC Recommendations 2005*, RSC Publishing, 377.
- Abbas, Q., Mirzaeian, M., Olabi, A. G., & Gibson, D. (2022). Solid State Electrolytes. *Encyclopedia of Smart Materials*, 382–392.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11740-0>
- Alaswad, A., Baroutaji, A., Rezk, A., Ramadan, M., & Olabi, A. G. (2022). Advances in Solid Oxide Fuel Cell Materials. *Encyclopedia of Smart Materials*, 334–340. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11743-6>
- Anantharaman, A. P., & Dasari, H. P. (2021). Potential of pyrochlore structure materials in solid oxide fuel cell applications. *Ceramics International*, 47(4), 4367–4388. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2020.10.012>
- Artini, C., Pani, M., Carnasciali, M. M., Buscaglia, M. T., Plaisier, J. R., & Costa, G. A. (2015). Structural features of Sm- and Gd-doped ceria studied by synchrotron X-ray diffraction and -raman spectroscopy. *Inorganic Chemistry*, 54(8), 4126–4137.
https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.5B00395/SUPPL_FILE/IC5B00395_SI_002.CIF
- Authier, A. and G. C. (2021). *A Little Dictionary of Crystallography* (3rd ed.).
- Born, M., & Landé, A. (1988). Über die absolute Berechnung der Kristalleigenschaften mit Hilfe Bohrscher Atommodelle. *Selected Scientific Papers of Alfred Landé*, 37–57. https://doi.org/10.1007/978-94-009-3981-3_6
- Born, Max, & Mayer, J. E. (1932). Zur Gittertheorie der Ionenkristalle. *Zeitschrift*

- Für Physik*, 75(1–2), 1–18. <https://doi.org/10.1007/BF01340511/METRICS>
- Buckingham, R. A. (1938). The classical equation of state of gaseous helium, neon and argon. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 168(933), 264–283. <https://doi.org/10.1098/RSPA.1938.0173>
- Catherine, G. (2003). *The Facts on File Geometry Handbook (The Facts on File Science Handbooks)*.
- Chen, M., & Adams, S. (2014). High performance all-solid-state lithium/sulfur batteries using lithium argyrodite electrolyte. *Journal of Solid State Electrochemistry* 2014 19:3, 19(3), 697–702. <https://doi.org/10.1007/S10008-014-2654-1>
- Deiseroth, H. J., Kong, S. T., Eckert, H., Vannahme, J., Reiner, C., Zaiß, T., & Schlosser, M. (2008). Li₆PS₅X: A Class of Crystalline Li-Rich Solids With an Unusually High Li⁺ Mobility. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(4), 755–758. <https://doi.org/10.1002/ANIE.200703900>
- Dick, B. G., & Overhauser, A. W. (1958). Theory of the Dielectric Constants of Alkali Halide Crystals. *Physical Review*, 112(1), 90. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.112.90>
- Donnerberg, H. J., Tomlinson, S. M., & Catlow, C. R. A. (1991). Defects in LiNbO₃—II. Computer simulation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 52(1), 201–210. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(91\)90065-8](https://doi.org/10.1016/0022-3697(91)90065-8)
- Ehrenfest, P. (1911). *Paul Ehrenfest on the Necessity of Quanta (1911): Discontinuity, Quantization, Corpuscularity, and Adiabatic Invariance on JSTOR*. <https://www.jstor.org/stable/41134178>
- Ewald, P. P. (1921). Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. *Annalen Der Physik*, 369(3), 253–287. <https://doi.org/10.1002/ANDP.19213690304>
- Farsak, M., & Kardaş, G. (2018). 2.12 Electrolytic Materials. *Comprehensive*

Energy Systems, 2–5, 329–367. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809597-3.00225-X>

Fick Ziirich, A. (1995). On liquid diffusion. *Journal of Membrane Science*, 100, 33–38.

Fu, K., Gong, Y., Hitz, G. T., McOwen, D. W., Li, Y., Xu, S., Wen, Y., Zhang, L., Wang, C., Pastel, G., Dai, J., Liu, B., Xie, H., Yao, Y., Wachsman, E. D., & Hu, L. (2017). Three-dimensional bilayer garnet solid electrolyte based high energy density lithium metal–sulfur batteries. *Energy & Environmental Science*, 10(7), 1568–1575. <https://doi.org/10.1039/C7EE01004D>

Fu, M., Yang, J., Luo, W., Tian, Q., Li, Q., Zhao, Z., & Su, X. (2022). Preparation of Gd₂Zr₂O₇ nanopowders by polyacrylamide gel method and their sintering behaviors. *Journal of the European Ceramic Society*, 42(4), 1585–1593. <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2021.12.038>

Gale, J. D., & Rohl, A. L. (2003). The General Utility Lattice Program (GULP). *Molecular Simulation*, 29(5), 291–341. <https://doi.org/10.1080/0892702031000104887>

Gao, L., Zhu, H., Wang, L., & Ou, G. (2011). Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties of Gd₂Zr₂O₇:Tb³⁺ phosphors. *Materials Letters*, 65(9), 1360–1362. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2011.02.004>

Goodenough, J. B., Hong, H. Y. P., & Kafalas, J. A. (1976). Fast Na⁺-ion transport in skeleton structures. *Materials Research Bulletin*, 11(2), 203–220. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(76\)90077-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(76)90077-5)

Hahn, T., & Klapper, H. (2005). Crystal Symmetry. *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, 312–323. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369401-9/00421-6>

Harding, J. H. (1990). Computer simulation of defects in ionic solids. *Reports on Progress in Physics*, 53(11), 1403. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/53/11/002>

Hartmann, T., Alaniz, A., Poineau, F., Weck, P. F., Valdez, J. A., Tang, M.,

- Jarvinen, G. D., Czerwinski, K. R., & Sickafus, K. E. (2011). Structure studies on lanthanide technetium pyrochlores as prospective host phases to immobilize 99technetium and fission lanthanides from effluents of reprocessed used nuclear fuels. *Journal of Nuclear Materials*, 411(1–3), 60–71. <https://doi.org/10.1016/J.JNUCMAT.2011.01.033>
- Hojo, J. (2019). Materials Chemistry of Ceramics. In *Materials Chemistry of Ceramics*. Springer Singapore. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-9935-0>
- Hojo, J., & Inada, M. (2019). Crystal Structures of Inorganic Materials. *Materials Chemistry of Ceramics*, 1–22. https://doi.org/10.1007/978-981-13-9935-0_1
- International Tables for Crystallography. (2006). In M. I. Aroyo (Ed.), *International Tables for Crystallography: Vol. A*. International Union of Crystallography. <https://doi.org/10.1107/97809553602060000107>
- Ivers-Tiffée, E. (2009). ELECTROLYTES | Solid: Mixed Ionic-Electronic Conductors. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, 174–180. <https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00907-2>
- Izgorodina, E. I., Bernard, U. L., Dean, P. M., Pringle, J. M., & MacFarlane, D. R. (2009). The madelung constant of organic salts. *Crystal Growth and Design*, 9(11), 4834–4839. https://doi.org/10.1021/CG900656Z/SUPPL_FILE/CG900656Z_SI_001.PDF
- Jacob, A. S., Banerjee, R., & Ghosh, P. C. (2018). Sizing of hybrid energy storage system for a PV based microgrid through design space approach. *Applied Energy*, 212, 640–653. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2017.12.040>
- Jin, F. (2021). Sustainable utilization of slags. In *Low Carbon Stabilization and Solidification of Hazardous Wastes*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824004-5.00016-5>
- Jones, J. E. (1924). On the determination of molecular fields. —II. From the equation of state of a gas. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 106(738),

463–477. <https://doi.org/10.1098/RSPA.1924.0082>

- Kharton, V. V., Marques, F. M. B., & Atkinson, A. (2004). Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review. *Solid State Ionics*, *174*(1–4), 135–149. <https://doi.org/10.1016/J.SSI.2004.06.015>
- Kim, K. H., Iriyama, Y., Yamamoto, K., Kumazaki, S., Asaka, T., Tanabe, K., Fisher, C. A. J., Hirayama, T., Murugan, R., & Ogumi, Z. (2011). Characterization of the interface between LiCoO₂ and Li₇La₃Zr₂O₁₂ in an all-solid-state rechargeable lithium battery. *Journal of Power Sources*, *196*(2), 764–767. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2010.07.073>
- Kouchachvili, L., Yaïci, W., & Entchev, E. (2018). Hybrid battery/supercapacitor energy storage system for the electric vehicles. *Journal of Power Sources*, *374*, 237–248. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2017.11.040>
- Kramer, S. A., & Tuller, H. L. (1995). A novel titanate-based oxygen ion conductor: Gd₂Ti₂O₇. *Solid State Ionics*, *82*(1–2), 15–23. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(95\)00156-Z](https://doi.org/10.1016/0167-2738(95)00156-Z)
- Laude, V., Martínez, J. A. I., Laforge, N., Kadic, M., & Prodan, E. (2023). Glide-reflection symmetric phononic crystal interface: variation on a theme. *Acta Mechanica Sinica/Lixue Xuebao*, *39*(7), 1–6. <https://doi.org/10.1007/S10409-023-23016-X/METRICS>
- Laves, F., Petter, W., & Wulf, H. (1964). *Die Kristallstruktur von zeta-Nb₂ O₅*.
- Lewis, G. V., & Catlow, C. R. (1985). Potential models for ionic oxides. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, *18*(6), 1149. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/18/6/010>
- Liu, J., Wang, J., Xu, C., Jiang, H., Li, C., Zhang, L., Lin, J., & Shen, Z. X. (2018). Advanced Energy Storage Devices: Basic Principles, Analytical Methods, and Rational Materials Design. *Advanced Science*, *5*(1), 1700322. <https://doi.org/10.1002/ADVS.201700322>
- Mayer, J. E. (1933). Dispersion and Polarizability and the van der Waals Potential

- in the Alkali Halides. *The Journal of Chemical Physics*, 1(4), 270–279.
<https://doi.org/10.1063/1.1749283>
- Minervini, L., Zacate, M. O., & Grimes, R. W. (1999). Defect cluster formation in M2O3-doped CeO2. *Solid State Ionics*, 116(3–4), 339–349.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00359-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00359-2)
- Mirzaeian, M., Abbas, Q., Ogwu, A., Hall, P., Goldin, M., Mirzaeian, M., & Jirandehi, H. F. (2017). Electrode and electrolyte materials for electrochemical capacitors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(40), 25565–25587.
<https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2017.04.241>
- Müller, U. (2006). Remarks on Wyckoff positions. *Urn:lsbn:978-1-4020-2355-2, A1*, 24–26. <https://doi.org/10.1107/97809553602060000539>
- Narayanan, S., Ramezanipour, F., & Thangadurai, V. (2012). Enhancing Li ion conductivity of garnet-type Li₅La₃Nb₂O₁₂ by Y- and Li-codoping: Synthesis, structure, chemical stability, and transport properties. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(38), 20154–20162.
https://doi.org/10.1021/JP304737X/SUPPL_FILE/JP304737X_SI_001.PDF
- Neitzel-Grieshammer, S. (2023). Ionic Conductivity. *Encyclopedia of Materials: Electronics*, 522–535. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819728-8.00066-8>
- Owen, J. (1989). Ionic Conductivity. *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, 669–686. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096701-1.00058-6>
- Palache. (1944). *The System of Mineralogy Vol. II* (Wiley (ed.)).
- Pauli, W. (1925). Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren. *Zeitschrift Für Physik*, 31(1), 765–783. <https://doi.org/10.1007/BF02980631/METRICS>
- Pieraggi, B. (2010). Defects and Transport in Oxides and Oxide Scales. *Shreir's Corrosion*, 101–131. <https://doi.org/10.1016/B978-044452787-5.00009-3>
- Pirovano, C., Islam, M. S., Vannier, R. N., Nowogrocki, G., & Mairesse, G. (2001).

- Modelling the crystal structures of Aurivillius phases. *Solid State Ionics*, 140(1–2), 115–123. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00699-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00699-3)
- Reid, A. F., Li, C., & Ringwood, A. E. (1977). High-pressure silicate pyrochlores, $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ and $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. *Journal of Solid State Chemistry*, 20(3), 219–226. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(77\)90157-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(77)90157-8)
- Ren, Y., Chen, K., Chen, R., Liu, T., Zhang, Y., & Nan, C. W. (2015). Oxide Electrolytes for Lithium Batteries. *Journal of the American Ceramic Society*, 98(12), 3603–3623. <https://doi.org/10.1111/JACE.13844>
- Richard J. D. Tilley. (2013). Understanding Solids: The Science of Materials 2nd Edition. *John Wiley & Sons Ltd*, 68–70.
- Rosales, R. O. M. (2022). *Determinación de rutas de migración iónica en el sistema YAIO_3 con estructura perovskita por medio de simulaciones atomísticas* [FQ. UNAM]. https://tesiuam.dgb.unam.mx/F/2XTQC8DHP2KDBPAE3IV2ARVG7U2AB2KGH1G4X3DPND4M4H87G6-16062?func=find-b&local_base=TES01&request=Ruben+Omar+Miranda+Rosales&find_code=WRD&adjacent=N&filter_code_2=WYR&filter_request_2=&filter_code_3=WYR&filter_request_3=
- Schröder, K. P., Sauer, J., Leslie, M., Richard, C., Catlow, A., & Thomas, J. M. (1992). Bridging hydroxyl groups in zeolitic catalysts: a computer simulation of their structure, vibrational properties and acidity in protonated faujasites (H^+Y zeolites). *Chemical Physics Letters*, 188(3–4), 320–325. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(92\)90030-Q](https://doi.org/10.1016/0009-2614(92)90030-Q)
- Sevast'Yanov, V. G., Simonenko, E. P., Simonenko, N. P., Sakharov, K. A., & Kuznetsov, N. T. (2013). Synthesis of Finely Dispersed $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ Oxides. *Mendeleev Communications*, 23(1), 17–18. <https://doi.org/10.1016/J.MENCOM.2013.01.005>
- Shannon, R. D., & IUCr. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Urn:Issn:0567-*

- 7394, 32(5), 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- Singhal, S. C. (2001). Zirconia Electrolyte-based Solid Oxide Fuel Cells. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 9898–9902. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01792-7>
- Subramanian, M. A., Aravamudan, G., & Subba Rao, G. V. (1983). Oxide pyrochlores — A review. *Progress in Solid State Chemistry*, 15(2), 55–143. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(83\)90001-8](https://doi.org/10.1016/0079-6786(83)90001-8)
- Teng, Z., Zhu, L., Tan, Y., Zeng, S., Xia, Y., Wang, Y., & Zhang, H. (2020). Synthesis and structures of high-entropy pyrochlore oxides. *Journal of the European Ceramic Society*, 40(4), 1639–1643. <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2019.12.008>
- Thangadurai, V., & Weppner, W. (2002). Solid state lithium ion conductors: Design considerations by thermodynamic approach. *Ionics*, 8(3–4), 281–292. <https://doi.org/10.1007/BF02376081>
- Thangadurai, Venkataraman, & Weppner, W. (2005). Li₆AlLa₂Nb₂O₁₂ (A=Ca, Sr, Ba): A New Class of Fast Lithium Ion Conductors with Garnet-Like Structure. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(2), 411–418. <https://doi.org/10.1111/J.1551-2916.2005.00060.X>
- Tilley, R. J. D. (2021). Understanding Solids. In *Understanding Solids*. John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/0470020849>
- Vanderah, T. A., Levin, I., & Lufaso, M. W. (2005). An Unexpected Crystal-Chemical Principle for the Pyrochlore Structure. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2005(14), 2895–2901. <https://doi.org/10.1002/EJIC.200500234>
- Villars, P., & Cenzual, K. (Eds.). (2012). *Gd₂Zr₂O₇ Crystal Structure: Datasheet from "PAULING FILE Multinaries Edition -- 2012" in SpringerMaterials* (https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd{_}0314856). Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan.

https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0314856

- Warr, L. N. (2021). IMA–CNMNC approved mineral symbols. *Mineralogical Magazine*, 85(3), 291–320. <https://doi.org/10.1180/MGM.2021.43>
- West, A. R. (2022). *Solid State Chemistry and its Applications* (John Wiley & Sons (Ed.)).
- Wuensch, B. J., Eberman, K. W., Heremans, C., Ku, E. M., Onnerud, P., Yeo, E. M. E., Haile, S. M., Stalick, J. K., & Jorgensen, J. D. (2000). Connection between oxygen-ion conductivity of pyrochlore fuel-cell materials and structural change with composition and temperature. *Solid State Ionics*, 129(1–4), 111–133. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00320-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00320-3)
- Wyckoff Positions — Crystallography Online* June 27 - July 1 Leioa, Spain. (n.d.). Retrieved October 19, 2023, from https://www.cryst.ehu.es/cryst/Tasci_SupplementaryBooklet/15_WyckoffPositions.html
- Yamamoto, O. (2000). Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. *Electrochimica Acta*, 45(15–16), 2423–2435. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00330-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00330-3)
- Yang, M., & Hou, J. (2012). Membranes in Lithium Ion Batteries. *Membranes 2012*, Vol. 2, Pages 367-383, 2(3), 367–383. <https://doi.org/10.3390/MEMBRANES2030367>
- Zhao, C. Z., Zhao, B. C., Yan, C., Zhang, X. Q., Huang, J. Q., Mo, Y., Xu, X., Li, H., & Zhang, Q. (2020). Liquid phase therapy to solid electrolyte–electrode interface in solid-state Li metal batteries: A review. *Energy Storage Materials*, 24, 75–84. <https://doi.org/10.1016/J.ENSMS.2019.07.026>
- Zheng, F., Kotobuki, M., Song, S., Lai, M. O., & Lu, L. (2018). Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 389, 198–213. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2018.04.022>
- Zibrov, I. P., Filonenko, V. P., Sundberg, M., & Werner, P. E. (2000). Structures

and phase transitions of B-Ta₂O₅ and Z-Ta₂O₅: two high-pressure forms of Ta₂O₅. *Acta Crystallographica. Section B, Structural Science*, 56(Pt 4), 659–665. <https://doi.org/10.1107/S0108768100005462>